



**LUIZ PAULO SALES SILVA**

**MODELAGEM MATEMÁTICA DA TRANSFERÊNCIA  
DE MASSA NO PROCESSO DE EXTRAÇÃO  
SUPERCRÍTICA DE PIMENTA VERMELHA**

**Campinas**

**2013**





**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS**

**LUIZ PAULO SALES SILVA**

**MODELAGEM MATEMÁTICA DA TRANSFERÊNCIA DE  
MASSA NO PROCESSO DE EXTRAÇÃO SUPERCRÍTICA  
DE PIMENTA VERMELHA**

**Orientador: Prof. Dr. Julian Martínez**

Dissertação de Mestrado apresentada ao programa de pós-graduação em Engenharia de Alimentos da Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Alimentos.

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL  
DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELO ALUNO  
LUIZ PAULO SALES SILVA E ORIENTADO PELO  
PROF. DR. JULIAN MARTÍNEZ**

Assinatura do Orientador

---

**Campinas**

**2013**

iii

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR  
MÁRCIA REGINA GARBELINI SEVILLANO – CRB8/3647- BIBLIOTECA DA  
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS – UNICAMP

Si38m Silva, Luiz Paulo Sales, 1987-  
Modelagem matemática da transferência de massa no  
processo de extração supercrítica de pimenta vermelha /  
Luiz Paulo Sales Silva -- Campinas, SP : [s.n.], 2013.

Orientador: Julian Martínez.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de  
Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos.

1. Massa - Transferência - Modelos matemáticos.
  2. Extração com fluido supercrítico. 3. Pimenta.
- I. Martínez, Julian. II. Universidade Estadual de  
Campinas. Faculdade de Engenharia de Alimentos.  
III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

**Título em inglês:** Mathematical modeling of mass transfer in supercritical fluid  
extracion process from red pepper

**Palavras-chave em inglês:**

Mass transfer - Mathematical models

Supercriticalfluid extraction

Red pepper

**Área de concentração:** Engenharia de Alimentos

**Titulação:** Mestra em Engenharia de Alimentos

**Banca examinadora:**

Julian Martínez [Orientador]

Fernando Antonio Cabral

Paulo de Tarso Vieira e Rosa

**Data da defesa:** 01-03-2013

**Programa de Pós Graduação:** Engenharia de Alimentos

## Banca Examinadora

---

Prof. Dr. Julian Martínez  
Orientador

---

Prof. Dr. Fernando Antonio Cabral  
DEA-FEA/UNICAMP  
Membro Titular

---

Prof. Dr. Paulo de Tarso Vieira e Rosa  
IQ/UNICAMP  
Membro Titular

---

Profa. Dra. Alessandra Lopes de Oliveira  
FZEA/USP  
Membro Suplente

---

Prof. Dr. Eduardo Augusto Caldas Batista  
DEA-FEA/UNICAMP  
Membro Suplente



## AGRADECIMENTOS

A Deus pelas oportunidades improváveis postas no meu percurso;

Ao Prof. Dr. Julian Martínez pela orientação e atenção sempre irretocáveis. E também pela oportunidade de trabalho com estas áreas fascinantes de fluido supercrítico e modelagem matemática;

À Ana Carolina de Aguiar pela parceria e amizade durante todo o período de realização deste trabalho;

Ao Ari pelas infundáveis ajudas e amizade e ao LASEFI pela oportunidade de realização dos experimentos;

Ao Janclei e a professora Helena Godoy pelo suporte técnico em certas análises;

À professora Camila A. Rezende e ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) pela ajuda na realização das imagens em MEV;

Aos colegas do DEA pelos bons momentos vividos;

Aos professores da Universidade Federal de Goiás que contribuíram para a minha formação profissional;

À CAPES e a FAPESP pelo financiamento deste trabalho;

Ao DEA/FEA/UNICAMP pela oportunidade de realização deste mestrado;

*À Alix et Damien et à mes beaux parents Thierry et Veronique pour le soutien pendant les moments difficiles;*

Aos meus familiares e amigos pela torcida sincera em todas as etapas do meu percurso profissional;

À minha mãe Nivalda pela dedicação e sacrifício e ensinamentos;

À Liza pelo surgimento inesperado, cujo convívio diário é por si só uma grande fonte de energia;

À Tiphaine pelo companheirismo e confiança. *Être à son côté est un privilège.*



*“A matemática é o alfabeto com o qual*

*Deus escreveu o universo”*

*Galileu Galilei (1564-1642)*



## SUMÁRIO

<b>RESUMO</b>	<b>XV</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>XVII</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b>	<b>XIX</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b>	<b>XXV</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS</b>	<b>XXXIII</b>
<b>ABREVIATURAS</b>	<b>XXXVII</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>2 OBJETIVOS</b>	<b>3</b>
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>5</b>
3.1 TECNOLOGIA SUPERCRÍTICA	5
3.1.1 FLUIDO SUPERCRÍTICO	5
3.1.2 EXTRAÇÃO COM FLUIDO SUPERCRÍTICO (SFE) E SUAS APLICAÇÕES	6
3.2 PIMENTAS <i>CAPSICUM</i>	9
3.3 MODELOS CINÉTICOS DAS CURVAS DE EXTRAÇÃO	11
3.3.1 CURVAS DE EXTRAÇÃO GLOBAL	11
3.3.2 MODELAGEM MATEMÁTICA DO PROCESSO DE SFE	12
3.3.2.1 Modelo de Sovová (1994)	15
3.3.2.2 Outros modelos	18
3.4 CORRELAÇÕES DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA EM SFE	19
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>23</b>
4.1 SELEÇÃO DA ESPÉCIE DE PIMENTA	24
4.1.1 EXTRAÇÃO DE CAPSAICINÓIDES	24
4.1.2 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE CAPSAICINÓIDES	24
4.1.3 ESCOLHA DA ESPÉCIE DE PIMENTA E PRÉ-TRATAMENTO	25
4.2 EXTRAÇÃO SOXHLET	26
4.3 DETERMINAÇÃO DA UMIDADE	27
4.4 SEPARAÇÃO POR TAMANHO DE PARTÍCULA	27
4.4.1 LOTE 1	27

4.4.2	LOTE 2	27
4.5	CARACTERIZAÇÃO DO LEITO DE PARTÍCULAS	29
4.5.1	DETERMINAÇÃO DO DIÂMETRO MÉDIO DE PARTÍCULAS	29
4.5.1.1	Lotes 1-E, 1-L e 2-A	29
4.5.1.2	Lotes 2-D1, 2-D2 e 2-D3	29
4.5.2	DETERMINAÇÃO DA MASSA ESPECÍFICA APARENTE ( $\rho_A$ )	30
4.5.3	DETERMINAÇÃO DA MASSA ESPECÍFICA REAL ( $\rho_R$ )	30
4.5.4	DETERMINAÇÃO DA MASSA ESPECÍFICA ( $\rho_s$ ) E DA VISCOSIDADE ( $\mu$ ) DO SOLVENTE SUPERCRÍTICO	30
4.5.5	POROSIDADE DO LEITO ( $\epsilon$ ):	30
4.6	EQUIPAMENTOS DE SFE	30
4.6.1	UNIDADE SPE-ED	32
4.6.1.1	Empacotamento do leito de extração	33
4.6.1.2	Procedimento operacional da unidade Spe-ed	35
4.6.2	UNIDADE PILOTO	36
4.6.2.1	Procedimento operacional da unidade Piloto	38
4.7	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	39
4.7.1	DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE EXTRAÇÃO	39
4.7.2	EXTRAÇÕES DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	40
4.7.3	ANÁLISE DOS EXTRATOS	40
4.7.4	ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS	41
4.7.5	ESCOLHA DA CONDIÇÃO DE EXTRAÇÃO	41
4.7.6	VALIDAÇÃO DA CONDIÇÃO ESCOLHIDA	41
4.7.7	COMPARAÇÃO ENTRE OS PRÉ-TRATAMENTOS	41
4.8	CINÉTICAS DE EXTRAÇÃO	41
4.9	OBTENÇÃO DE OUTROS PARÂMETROS DO PROCESSO	44
4.9.1	SOLUBILIDADE	44
4.9.2	COEFICIENTES DE DIFUSÃO	44
4.9.3	RENDIMENTO GLOBAL ( $X_0$ )	45
4.9.4	CÁLCULO DA VELOCIDADE INTERSTICIAL SOLVENTE ( $v$ )	45
4.9.5	CÁLCULO DO NÚMERO DE REYNOLDS	46
4.9.6	CÁLCULO DO NÚMERO DE SCHMIDT	46
4.10	MICROSCOPIA ELETRÔNICA	46
4.11	MODELAGEM MATEMÁTICA	46
4.11.1	MODELAGEM MATEMÁTICA I	46
4.11.2	MODELAGEM MATEMÁTICA II	47
4.11.3	MODELAGEM MATEMÁTICA III	48
4.12	CORRELAÇÃO COM OS NÚMEROS ADIMENSIONAIS	49
4.13	AUMENTO DE ESCALA	50
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>53</b>
5.1	ESCOLHA DA ESPÉCIE DE PIMENTA	53

<b>5.2</b>	<b>AValiação DAS CONdições DE EXTRAÇÃO</b> -----	<b>54</b>
<b>5.3</b>	<b>EXPERIMENTOS CINÉTICOS E MODELAGEM MATEMÁTICA</b> -----	<b>59</b>
<b>5.3.1</b>	<b>ASPECTOS GERAIS DAS CINÉTICAS</b> -----	<b>60</b>
5.3.1.1	Efeito do volume de leito de extração ( $V_i$ )-----	61
5.3.1.2	Efeito do diâmetro de partícula ( $D_i$ )-----	63
5.3.1.3	Efeito da vazão de CO <sub>2</sub> supercrítico ( $Q_i$ )-----	65
5.3.1.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das partículas de pimenta -----	66
<b>5.3.2</b>	<b>MODELAGEM MATEMÁTICA I – INDIVIDUAIS</b> -----	<b>69</b>
<b>5.3.3</b>	<b>MODELAGEM MATEMÁTICA II – AJUSTE AGRUPADO DE RÉPLICAS</b> -----	<b>73</b>
5.3.3.1	Efeito do diâmetro de partícula nos parâmetros ajustados -----	78
5.3.3.2	Efeito do volume de extração nos parâmetros ajustados -----	81
5.3.3.3	Efeito da vazão de solvente nos parâmetros ajustados -----	83
<b>5.3.4</b>	<b>MODELAGEM MATEMÁTICA III – MODELAGENS MÚLTIPLAS</b> -----	<b>84</b>
5.3.4.1	Modelagem múltipla completa -----	84
5.3.4.2	Modelagem múltipla sem $V_3$ -----	88
<b>5.4</b>	<b>CORRELAÇÃO DOS NÚMEROS ADIMENSIONAIS</b> -----	<b>94</b>
<b>5.4.1</b>	<b>CORRELAÇÃO I</b> -----	<b>94</b>
5.4.1.1	Convecção forçada CF I-----	95
5.4.1.2	Pseudo-mista PM I-----	99
<b>5.4.2</b>	<b>CORRELAÇÃO II</b> -----	<b>104</b>
5.4.2.1	Convecção forçada CF II-----	105
5.4.2.2	Pseudo-mista PM II-----	108
<b>5.4.3</b>	<b>CORRELAÇÃO III</b> -----	<b>110</b>
5.4.3.1	Convecção forçada CF III-----	110
5.4.3.2	Pseudo-mista PM III-----	117
<b>5.5</b>	<b>AUMENTO DE ESCALA</b> -----	<b>119</b>
<b>6</b>	<b><u>CONCLUSÕES</u></b> -----	<b>125</b>
<b>7</b>	<b><u>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</u></b> -----	<b>127</b>
<b>8</b>	<b><u>APÊNDICE</u></b> -----	<b>133</b>
<b>8.1</b>	<b>MATÉRIA-PRIMA</b> -----	<b>133</b>
<b>8.2</b>	<b>DADOS DAS CINÉTICAS E MODELAGEM</b> -----	<b>135</b>



## DISSERTAÇÃO DE METRADO

---

**AUTOR:** Luiz Paulo Sales Silva

**TÍTULO:** Modelagem matemática da transferência de massa no processo de extração supercrítica de pimenta vermelha

**ORIENTADOR:** Prof. Dr. Julian Martínez

---

### RESUMO

Este projeto utilizou a tecnologia supercrítica no processo de extração, usando o dióxido de carbono como solvente. Esta tecnologia apresenta-se como uma alternativa para processos que usam solventes orgânicos tóxicos, além de respeitar os princípios da química verde, pautada nos conceitos de desenvolvimento sustentável. Com o objetivo de compreender melhor todos os mecanismos fenomenológicos envolvidos neste processo, bem como poder controlá-los visando à sua otimização, a modelagem matemática é uma opção bastante atrativa. As substâncias capsaicinoides, presente em grandes quantidades em várias espécies de pimenta, responsáveis pela sensação pungente e que, no entanto, possuem comprovadas ações benéficas ao organismo, foram definidas como substâncias alvo. Desta forma, para os estudos dos fenômenos de transferência de massa, três espécies de pimentas, *Capsicum frutescens*, *Capsicum chinense*, *Capsicum boccatum*, foram analisadas quanto aos seus teores de capsaicinoides. A espécie *Capsicum frutescens* apresentou o maior concentração destas substâncias e foi escolhida como a matéria-prima para etapas posteriores. Um planejamento experimental de extração supercrítica desta espécie de pimenta foi realizado variando a pressão e a temperatura. A partir destas extrações foi observado que a condição de extração de 15MPa e 313 K apresentou a melhor combinação entre rendimento e concentração de capsaicina. Cinéticas de extração realizadas nesta condição, porém variando a vazão de solvente, o diâmetro de partícula e o volume de extração, foram estudadas. Maiores taxas de extração foram obtidas nas maiores vazões e nos menores diâmetros de partícula e volume de leito de extração devido à maior importância do fenômeno convectivo. O modelo de partículas intactas e rompidas de Sovová (1994) foi usado para ajustar os dados experimentais das curvas e obter os parâmetros do modelo. Três tipos de modelagem foram realizadas: ajuste de cada curva

individualmente; ajuste simultâneo gerando um conjunto de parâmetros para os pares das duplicatas; ajuste múltiplo que ajustou um valor único do parâmetro  $X_K$  para cada conjunto de curvas com o mesmo diâmetro de partícula. Com os ajustes foi possível calcular o coeficiente convectivo de transferência de massa de cada condição e o respectivo valor do número de Sherwood experimental. Com os dados experimentais de cada condição foram calculados os números adimensionais de Reynolds e Schmidt. Com estes novos conjuntos de dados de números adimensionais foram realizadas novas modelagens matemáticas e, através destas, propostas novas correlações. Estas novas equações foram baseadas tanto na existência única da convecção forçada quanto na existência, mesmo que pouco significativa, da convecção natural. A eficácia destes novos modelos foi avaliada com a comparação dos coeficientes de transferência de massa convectivos calculados com aqueles ajustados das curvas experimentais, apresentando, em geral, boa similaridade. Por fim, uma extração em escala piloto realizada deu indícios, através dos resultados calculados das novas correlações, que a convecção natural nestas escalas não pode ser desprezada.

Palavras-chave: modelagem matemática, extração supercrítica, transferência de massa, números adimensionais, pimenta vermelha

## MASTER THESIS

---

**AUTHOR:** Luiz Paulo Sales Silva

**TITLE:** Mathematical modeling of mass transfer in supercritical fluid extracion process from red pepper

**MAJOR PROFESSOR :** Prof. Dr. Julian Martínez

---

### ABSTRACT

This work used the supercritical technology in the process of extraction, using carbon dioxide as solvent. This technology is based on concepts of sustainable development and respects the principals of green chemistry. It appears as an alternative to processes that use toxic organic solvents. Mathematical modeling is an interesting tool to understand better all phenomenological mechanisms involved in this process and to be able to control and optimize them. Capsaicinoids, which are responsible for the pungent sensation caused by peppers, have well-known beneficial properties for human organism. These substances are present in large quantities in several pepper species. Capsaicinoids were chosen as target substances for the study of mass transfer phenomena. Capsaicinoid contents were analyzed for three pepper species: *Capsicum frutescens*, *Capsicum chinense*, *Capsicum boccatum*. The species *Capsicum frutescens* showed higher concentration of these substances and was chosen as raw material for further steps. An experimental design of supercritical extraction from this pepper species was carried out varying pressure and temperature. These extractions showed that the extraction condition of 15 MPa and 313 K gave the best combination of yield and capsaicin concentration. Therefore, extraction kinetics was studied under this condition, varying solvent flow rate, particle diameter and extraction bed volume. The highest extraction rates were obtained for high solvent flow rates, low particle diameters and low extraction bed volume. This can be explained by the greater importance of the convective phenomenon under these conditions. The Sovová's model (1994) for intact and broken particles was used to fit experimental data to curves and obtain model parameters. Three types of mathematical modeling were established: (1) fitting of each individual curve, (2) simultaneous fitting creating a set of parameters for pairs of duplicates, (3) multiple fitting that adjusts a single value for the parameter  $X_K$  for each set

of curves with the same particle diameter. These fits allowed calculating the convective mass transfer coefficient for each condition and the respective values of the experimental Sherwood number. Experimental data was used to calculate dimensionless numbers of Reynolds and Schmidt for of each condition. Other mathematical modelings were performed using these new data sets of dimensionless numbers, which allowed proposing new correlations. These new equations were based on the existence of forced and free convection, even though the importance of the second phenomenon was considered small. The efficiency of these new models was assessed with a comparison of calculated convective mass transfer coefficients to those fitted from experimental curves. A good coherence was found between both. Finally, a pilot scale extraction was performed and the results obtained using the proposed correlations suggested that free convection cannot be neglected at such scales.

Key words: mathematical modeling, supercritical extraction, mass transfer, dimensionless numbers, red pepper

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Diagrama de fases de um componente puro. Adaptado de Brunner (1994). ....	5
Figura 3.2 – Diagrama do processo de extração com fluido supercrítico. Adaptado de Rosa e Meireles (2009). .....	8
Figura 3.3 – Espécies de pimentas do gênero <i>Capsicum</i> : A – <i>Capsicum frutescens</i> ; B – <i>Capsicum chinense</i> ; C – <i>Capsicum boccatum</i> . .....	10
Figura 3.4 – Estrutura química da capsaicina (NIST, 2011). .....	10
Figura 3.5 – Curva de extração do processo de SFE com suas etapas: taxa de extração constante (CER); taxa de extração decrescente (FER); período difusional (DC). Adaptado de Brunner (1994). .....	12
Figura 3.6 – Sistema do processo de SFE. Adaptado de Martínez et al. (2003). .....	14
Figura 4.1 – Esquema das atividades realizadas no projeto. ....	23
Figura 4.2 Extração soxhlet. ....	26
Figura 4.3 Subdivisão do lote 2. ....	28
Figura 4.4 – Unidade de extração Spe-ed. ....	31
Figura 4.5 – Unidade piloto. ....	31
Figura 4.6 – Diagrama de processo da unidade Spe-ed. ....	33
Figura 4.7 – Leito empacotado de partículas. ....	34
Figura 4.8 – Diagrama de processo usado na unidade Piloto. Adaptado de Prado (2010). .....	37
Figura 5.1 – Curva de SFE lote 1-L a 15 MPa/313 K; $Q_{CO_2} = 1,68.10^{-4}$ kg/s. ....	55
Figura 5.2 – Curvas de SFE de <i>Capsicum frutescens</i> dos lotes 1-L e 1-E na condição de 15 MPa/313 K; $Q_{CO_2} = 1,68.10^{-4}$ kg/s. ....	59
Figura 5.3 – Curvas de SFE de <i>Capsicum frutescens</i> lote 2 a 15MPa e 313 K com o efeito do volume de leito de extração; valores das médias $\pm$ amplitude as duplicatas: Q é a vazão do solvente: $Q_1 = 1,7.10^{-4}$ kg/s, $Q_2 = 2,85.10^{-4}$ kg/s, $Q_3 = 4,02.10^{-4}$ kg/s; D é o diâmetro de partícula: $D_1 = 0,44$ mm, $D_2 = 0,95$ mm, $D_3 = 1,42$ mm; V é o volume do leito de extração: $V_1 = 54,37$ cm <sup>3</sup> ; $V_2 = 93,09$ cm <sup>3</sup> ; $V_3 = 289,33$ cm <sup>3</sup> . ....	62
Figura 5.4 – Curvas de SFE de <i>Capsicum frutescens</i> lote 2 a 15MPa e 313 K com o efeito do diâmetro de partícula; valores das médias $\pm$ amplitude as duplicatas: Q é a vazão do solvente: $Q_1=1,7.10^{-4}$ kg/s, $Q_2=2,85.10^{-4}$ kg/s, $Q_3=4,02.10^{-4}$ kg/s; D é o diâmetro de partícula: $D_1=0,44$ mm, $D_2=0,95$ mm, $D_3=1,42$ mm; V é o volume do leito de extração: $V_1=54,37$ cm <sup>3</sup> ; $V_2=93,09$ cm <sup>3</sup> ; $V_3=289,33$ cm <sup>3</sup> . ....	64
Figura 5.5 – Curvas de SFE de <i>Capsicum frutescens</i> lote 2 a 15MPa e 313 K com efeito da vazão de solvente; valores das médias $\pm$ amplitude as duplicatas: Q é a vazão do solvente: $Q_1=1,7.10^{-4}$ kg/s, $Q_2=2,85.10^{-4}$ kg/s, $Q_3=4,02.10^{-4}$ kg/s; D é o diâmetro de partícula: $D_1=0,44$ mm, $D_2=0,95$ mm, $D_3=1,42$ mm; V é o volume do leito de extração: $V_1=54,37$ cm <sup>3</sup> ; $V_2=93,09$ cm <sup>3</sup> ; $V_3=289,33$ cm <sup>3</sup> . ....	65

Figura 5.6 – Imagem de MEV da casca da amostra antes (A) e após a SFE (B) de <i>Capsicum frutescens</i> a 15MPa e 313 K na condição de vazão de $2,85 \cdot 10^{-4}$ kg/s, diâmetro de partícula de 0,44 mm e volume de extração de $54,37 \text{ cm}^3$ . A barra de escala é 50 $\mu\text{m}$ . .....	67
Figura 5.7 – Imagem de MEV da semente da amostra antes (A) e após a SFE (B) de <i>Capsicum frutescens</i> a 15MPa e 313 K na condição de vazão de $2,85 \cdot 10^{-4}$ kg/s, diâmetro de partícula de 0,44 mm e volume de extração de $54,37 \text{ cm}^3$ . A barra de escala é 10 $\mu\text{m}$ . .....	67
Figura 5.8 – Imagem de MEV da semente da amostra antes (A) e após a SFE (B) de <i>Capsicum frutescens</i> a 15MPa e 313 K na condição de vazão de $2,85 \cdot 10^{-4}$ kg/s, diâmetro de partícula de 1,42 mm e volume de extração de $289,33 \text{ cm}^3$ . A barra de escala é 100 $\mu\text{m}$ . .....	68
Figura 5.9 – Imagem de MEV da casca da amostra antes (A) e após a SFE (B) de <i>Capsicum frutescens</i> a 15MPa e 313 K na condição de vazão de $2,85 \cdot 10^{-4}$ kg/s, diâmetro de partícula de 1,42 mm e volume de extração de $289,33 \text{ cm}^3$ . A barra de escala é 3 $\mu\text{m}$ . .....	68
Figura 5.10 – Curvas de SFE de <i>Capsicum frutescens</i> lote 2 a 15MPa e 313 K com ajuste individual das réplicas em $D_3$ e $V_2$ ; A e B se referem à repetição do ensaio: Q é a vazão do solvente: $Q_1=1,7 \cdot 10^{-4}$ kg/s, $Q_2=2,85 \cdot 10^{-4}$ kg/s, $Q_3=4,02 \cdot 10^{-4}$ kg/s; D é o diâmetro de partícula: $D_3=1,42$ mm; V é o volume do leito de extração: $V_2=93,09 \text{ cm}^3$ .....	70
Figura 5.11 – Curvas de SFE de <i>Capsicum frutescens</i> lote 2 a 15MPa e 313 K com ajuste individual das réplicas em $Q_2$ e $V_2$ ; A e B se referem à repetição do ensaio: Q é a vazão do solvente: $Q_2=2,85 \cdot 10^{-4}$ kg/s; D é o diâmetro de partícula: $D_1=0,44$ mm, $D_2=0,95$ mm, $D_3=1,42$ mm; V é o volume do leito de extração: $V_2=93,09 \text{ cm}^3$ . .....	70
Figura 5.12 – Curva de SFE de <i>Capsicum frutescens</i> lote 2 a 15MPa e 313 K com ajuste individual das réplicas na condição $Q_3D_1V_3$ ; A se referem à repetição do ensaio: Q é a vazão do solvente: $Q_3=4,02 \cdot 10^{-4}$ kg/s; D é o diâmetro de partícula: $D_1=0,44$ mm; V é o volume do leito de extração: $V_3=289,33 \text{ cm}^3$ .....	71
Figura 5.13 – Curvas de SFE de <i>Capsicum frutescens</i> lote 2 a 15MPa e 313 K com ajuste agrupado das réplicas em $Q_1$ e $V_2$ ; A e B se referem às repetições dos ensaios: Q é a vazão do solvente: $Q_1=1,7 \cdot 10^{-4}$ kg/s, D é o diâmetro de partícula: $D_1=0,44$ mm; $D_2=0,95$ mm; $D_3=1,42$ mm; V é o volume do leito de extração: $V_2=93,09 \text{ cm}^3$ . .....	74
Figura 5.14 – Curvas de SFE de <i>Capsicum frutescens</i> lote 2 a 15MPa e 313 K com ajuste agrupado réplicas em $Q_3$ e $D_2$ ; A e B se referem às repetições dos ensaios: Q é a vazão do solvente: $Q_3=4,02 \cdot 10^{-4}$ kg/s; D é o diâmetro de partícula: $D_2=0,95$ mm; V é o volume do leito de extração: $V_1=54,37 \text{ cm}^3$ ; $V_2=93,09 \text{ cm}^3$ ; $V_3=289,33 \text{ cm}^3$ . .....	75

Figura 5.15 – Curvas de SFE de <i>Capsicum frutescens</i> lote 2 a 15MPa e 313 K com ajuste agrupado réplicas em $Q_2$ e $V_1$ ; A e B se referem às repetições dos ensaios: Q é a vazão do solvente: $Q_2=2,85 \cdot 10^{-4}$ kg/s; D é o diâmetro de partícula: $D_1=0,44$ mm, $D_2=0,95$ mm, $D_3=1,42$ mm; V é o volume do leito de extração: $V_1=54,37$ cm <sup>3</sup> . .....	75
Figura 5.16 – Curvas de SFE de <i>Capsicum frutescens</i> lote 2 a 15MPa e 313 K com ajuste agrupado réplicas em $D_1$ e $V_3$ ; A e B se referem às repetições dos ensaios: Q é a vazão do solvente: $Q_1=1,7 \cdot 10^{-4}$ kg/s, $Q_2=2,85 \cdot 10^{-4}$ kg/s, $Q_3=4,02 \cdot 10^{-4}$ kg/s; D é o diâmetro de partícula: $D_1=0,44$ mm; V é o volume do leito de extração: $V_3=289,33$ cm <sup>3</sup> . .....	76
Figura 5.17 – Ajuste da curva de SFE de <i>Capsicum frutescens</i> lote 2 a 15MPa e 313 K com ajuste agrupado réplicas usando dados extrapolados, na condição $Q_2D_1V_3$ ; A e B se referem às repetições dos ensaios: Q é a vazão do solvente: $Q_2=2,85 \cdot 10^{-4}$ kg/s; D é o diâmetro de partícula: $D_1=0,44$ mm; V é o volume do leito de extração: $V_3=289,33$ cm <sup>3</sup> . .....	82
Figura 5.18 – Ajuste das curvas de SFE de <i>Capsicum frutescens</i> lote 2 a 15MPa e 313 K com a modelagem múltipla completa de $D_1$ : Q é a vazão do solvente: $Q_1=1,7 \cdot 10^{-4}$ kg/s; D é o diâmetro de partícula: $D_1=0,44$ mm; V é o volume do leito de extração: $V_1=54,37$ cm <sup>3</sup> , $V_3=289,33$ cm <sup>3</sup> . .....	85
Figura 5.19 – Ajuste das curva de SFE de <i>Capsicum frutescens</i> lote 2 a 15MPa e 313 K com a modelagem múltipla completa de $D_2$ : Q é a vazão do solvente: $Q_2=2,85 \cdot 10^{-4}$ kg/s, $Q_3=4,02 \cdot 10^{-4}$ kg/s; D é o diâmetro de partícula: $D_2=0,95$ mm; V é o volume do leito de extração: $V_1=54,37$ cm <sup>3</sup> ; $V_2=93,09$ cm <sup>3</sup> . .....	86
Figura 5.20 – Ajuste das curva de SFE de <i>Capsicum frutescens</i> lote 2 a 15MPa e 313 K com a modelagem múltipla completa de $D_3$ : Q é a vazão do solvente: $Q_1=1,7 \cdot 10^{-4}$ kg/s, $Q_2=2,85 \cdot 10^{-4}$ kg/s; D é o diâmetro de partícula: $D_3=1,42$ mm; V é o volume do leito de extração: $V_1=54,37$ cm <sup>3</sup> ; $V_2=93,09$ cm <sup>3</sup> . .....	86
Figura 5.21 – Curvas de SFE de <i>Capsicum frutescens</i> lote 2 a 15MPa e 313 K com ajuste da modelagem múltipla sem $V_3$ em $Q_2$ e $V_1$ : Q é a vazão do solvente: $Q_2=2,85 \cdot 10^{-4}$ kg/s; D é o diâmetro de partícula: $D_1=0,44$ mm, $D_2=0,95$ mm, $D_3=1,42$ mm; V é o volume do leito de extração: $V_1=54,37$ cm <sup>3</sup> . .....	89
Figura 5.22 – Curvas de SFE de <i>Capsicum frutescens</i> lote 2 a 15MPa e 313 K com ajuste da modelagem múltipla sem $V_3$ em $D_3$ e $V_2$ : Q é a vazão do solvente: $Q_1=1,7 \cdot 10^{-4}$ kg/s, $Q_2=2,85 \cdot 10^{-4}$ kg/s, $Q_3=4,02 \cdot 10^{-4}$ kg/s; D é o diâmetro de partícula: $D_3=1,42$ mm; V é o volume do leito de extração: $V_2=93,09$ cm <sup>3</sup> . .....	89
Figura 5.23 – Curvas de SFE de <i>Capsicum frutescens</i> lote 2 a 15MPa e 313 K com ajuste da modelagem múltipla sem $V_3$ em $Q_3$ e $D_2$ : Q é a vazão do solvente: $Q_3=4,02 \cdot 10^{-4}$ kg/s; D é o diâmetro de partícula: $D_2=0,95$ mm; V é o volume do leito de extração: $V_1=54,37$ cm <sup>3</sup> , $V_2=93,09$ cm <sup>3</sup> . .....	90
Figura 5.24 – Relação entre $Sh_{calc}$ e $Sh_{exp}$ proveniente da correlação CF I. ....	96

Figura 5.25 – Relação entre $k_{YA}$ calculado e $k_{YA}$ ajustado proveniente da correlação CF I. ....	97
Figura 5.26 – Simulações das curvas de SFE de <i>Capsicum frutescens</i> lote 2 a 15MPa e 313 K usando $k_{YA}$ calculado da correlação CF I: Q é a vazão do solvente: Q1=1,7.10 <sup>-4</sup> kg/s; Q3=4,02.10 <sup>-4</sup> kg/s; D é o diâmetro de partícula: D3=1,42 mm; V é o volume do leito de extração: V2=93,09 cm <sup>3</sup> .....	98
Figura 5.27 – Relação entre $Sh_{calc}$ e $Sh_{exp}$ proveniente da correlação PM I. ....	103
Figura 5.28 – Relação entre $k_{YA}$ calculado e $k_{YA}$ ajustado proveniente da correlação PM I.....	104
Figura 5.29 – Relação entre $Sh_{calc}$ e $Sh_{exp}$ proveniente da correlação CF II.....	105
Figura 5.30 – Relação entre $Sh_{calc}$ e $Sh_{exp}$ sem <i>outlier</i> proveniente da correlação CF II ..	106
Figura 5.31 – Simulações das curvas de SFE de <i>Capsicum frutescens</i> lote 2 a 15MPa e 313 K usando $k_{YA}$ calculado da correlação CF II: Q é a vazão do solvente: Q2=2,85.10 <sup>-4</sup> kg/s; Q3=4,02.10 <sup>-4</sup> kg/s; D é o diâmetro de partícula: D2=0,95 mm; V é o volume do leito de extração: V1=54,37 cm <sup>3</sup> .....	107
Figura 5.32 – Relação entre $Sh_{calc}$ e $Sh_{exp}$ sem <i>outlier</i> proveniente da correlação PM II..	109
Figura 5.33 – Simulações das curvas de SFE de <i>Capsicum frutescens</i> lote 2 a 15MPa e 313 K usando $k_{YA}$ calculado da correlação CF II: Q é a vazão do solvente: Q2=2,85.10 <sup>-4</sup> kg/s; Q3=4,02.10 <sup>-4</sup> kg/s; D é o diâmetro de partícula: D2=0,95 mm; V é o volume do leito de extração: V1=54,37 cm <sup>3</sup> .....	109
Figura 5.34 – Relação entre $Sh_{calc}$ e $Sh_{exp}$ proveniente da correlação CF II.....	111
Figura 5.35 – Relação entre $Sh_{calc}$ e $Sh_{exp}$ sem <i>outlier</i> proveniente da correlação CF III .	112
Figura 5.36 – Relação entre $k_{YA}$ calculado e $k_{YA}$ ajustado proveniente da correlação CF III.....	113
Figura 5.37 – Simulações das curvas de SFE de <i>Capsicum frutescens</i> lote 2 a 15MPa e 313 K usando $k_{YA}$ calculado da correlação CF III para vazões diferentes: Q é a vazão do solvente: Q1=1,7.10 <sup>-4</sup> kg/s; Q3=4,02.10 <sup>-4</sup> kg/s; D é o diâmetro de partícula: D1=0,44 mm; V é o volume do leito de extração: V2=93,09 cm <sup>3</sup> .....	114
Figura 5.38 – Simulações das curvas de SFE de <i>Capsicum frutescens</i> lote 2 a 15MPa e 313 K usando $k_{YA}$ calculado da correlação CF III para volumes de extração diferentes: Q é a vazão do solvente: Q3=4,02.10 <sup>-4</sup> kg/s; D é o diâmetro de partícula: D2=0,95 mm; V é o volume do leito de extração: V1=54,37 cm <sup>3</sup> , V2=93,09 cm <sup>3</sup> .....	115
Figura 5.39 – Simulações das curvas de SFE de <i>Capsicum frutescens</i> lote 2 a 15MPa e 313 K usando $k_{YA}$ calculado da correlação CF III no volume maior V3 e em vazões diferentes: Q é a vazão do solvente: Q1=1,7.10 <sup>-4</sup> kg/s,Q3=4,02.10 <sup>-4</sup> kg/s; D é o diâmetro de partícula: D3=1,42 mm; V é o volume do leito de extração: V3=289,33 cm <sup>3</sup> .....	116
Figura 5.40– Relação entre $Sh_{calc}$ e $Sh_{exp}$ sem <i>outlier</i> proveniente da correlação PM III .	118

Figura 5.41 – Ajuste das curvas de SFE de <i>Capsicum frutescens</i> do lote 2 a 15MPa e 313 K em escala laboratorial e piloto; $Q_{CO_2}$ laboratorial = $1,65 \cdot 10^{-4}$ kg/s; $Q_{CO_2}$ piloto = $3,3 \cdot 10^{-3}$ kg/s .....	120
Figura 8.1 – Amostra seca e moída de <i>Capsicum frutescens</i> do lote 2-A com diâmetro médio de partícula de 0,66 mm.....	133
Figura 8.2 – Amostra seca e moída de <i>Capsicum frutescens</i> do lote 2-D1 com diâmetro médio de partícula de 0,44 mm.....	133
Figura 8.3 – Amostra seca e moída de <i>Capsicum frutescens</i> do lote 2-D2 com diâmetro médio de partícula de 0,95 mm.....	134
Figura 8.4 – Amostra seca e moída de <i>Capsicum frutescens</i> do lote 2-D3 com diâmetro médio de partícula de 0,44 mm.....	134



## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Valores típicos de densidade, viscosidade e coeficiente de difusão do dióxido de carbono (WILLIAMS; CLIFFORD, 2000).....	6
Tabela 3.2 – Aplicações da extração com fluido supercrítico em produtos naturais (MCHUGH; KRUKONIS, 1994; DEL VALLE; AGUILERA, 1999; MUKHOPADHYAY, 2000; WILLIAMS; CLIFFORD, 2000; RAVENTÓS et al., 2002; BRUNNER, 2005). .....	9
Tabela 4.1 – Características das colunas de extração de cada unidade. ....	32
Tabela 4.2 - Planejamento fatorial completo 3 <sup>2</sup> , com as variáveis pressão (P) e temperatura (T), variando em três níveis. ....	39
Tabela 4.3 – Condições das cinéticas de extração supercrítica de pimenta <i>Capsicum frutescens</i> lote 2 a 15MPa e 313 K.....	43
Tabela 4.4 – Massa utilizada nas cinéticas em gramas em função do diâmetro, D, e do volume do leito de extração, V. ....	44
Tabela 4.5 – Parâmetros de processo para a SFE em escala laboratorial e piloto de pimenta <i>Capsicum frutescens</i> à 15MPa e 313 K.....	51
Tabela 5.1 – Quantificação de capsaicinoides em µg/g de fruto fresco. ....	53
Tabela 5.2 – Resultado das extrações supercríticas da amostra liofilizada do planejamento experimental. ....	56
Tabela 5.3 – Resultados da extração de validação a 15 MPa/313 K e da extração Soxhlet. ....	58
Tabela 5.4 – Parâmetros do processo referente à matéria-prima.....	60
Tabela 5.5 – Resultados da modelagem matemática das curvas individuais. ....	71
Tabela 5.6 – Resultados da modelagem matemática com um ajuste único das réplicas. ....	77
Tabela 5.7 – Resultados dos ajuste dos parâmetros da modelagem múltipla completa. ....	87
Tabela 5.8 – Resultados dos ajuste dos parâmetros da modelagem múltipla completa sem V <sub>3</sub> . ....	92
Tabela 5.9 – Parâmetros do modelo e função objetivo para as SFE de <i>Capsicum frutescens</i> do lote 2 a 15MPa e 313 K em escala laboratorial e piloto .....	120
Tabela 5.10 – Parâmetros calculados a partir das correlações CF III e PM III para as SFE de <i>Capsicum frutescens</i> do lote 2 a 15MPa e 313 K em escala laboratorial e piloto .....	122
Tabela 8.1 – Dados experimentais da curva cinética de SFE de <i>Capsicum frutescens</i> do lote 1-L a 15MPa e 313 K e vazão de solvente de 1,68.10 <sup>-4</sup> kg/s e leito de extração de 6,57 cm <sup>3</sup> .....	135
Tabela 8.2 – Dados experimentais da curva cinética de SFE de <i>Capsicum frutescens</i> do lote 1-E a 15MPa e 313 K e vazão de solvente de 1,68.10 <sup>-4</sup> kg/s e leito de extração de 6,57 cm <sup>3</sup> .....	136

Tabela 8.3 – Parâmetros de processo das curvas de SFE de <i>Capsicum frutescens</i> do lote 2 a 15MPa e 313 K.....	137
Tabela 8.4 – Resultados da modelagem matemática das curvas de SFE de <i>Capsicum frutescens</i> do lote 2 a 15MPa e 313 K com um ajuste individual das curvas .....	140
Tabela 8.5 – Resultados da modelagem matemática das curvas de SFE de <i>Capsicum frutescens</i> do lote 2 a 15MPa e 313 K com um ajuste agrupado das réplicas .....	142
Tabela 8.6 – Resultados da modelagem matemática múltipla completa das curvas de SFE de <i>Capsicum frutescens</i> do lote 2 a 15MPa e 313 K.....	144
Tabela 8.7 – Resultados da modelagem matemática múltipla o volume maior V <sub>3</sub> das curvas de SFE de <i>Capsicum frutescens</i> do lote 2 a 15MPa e 313 K.....	146
Tabela 8.8 – Dados experimentais e modelados da repetição A da curva de SFE de <i>Capsicum frutescens</i> do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de 1,60.10 <sup>-4</sup> kg/s; diâmetro de partícula de 1,42 mm; volume de extração de 289,33 cm <sup>3</sup> ; condição Q <sub>1</sub> D <sub>3</sub> V <sub>3</sub> A .....	148
Tabela 8.9 – Dados experimentais e modelados da repetição B da curva de SFE de <i>Capsicum frutescens</i> do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de 1,64.10 <sup>-4</sup> kg/s; diâmetro de partícula de 1,42 mm; volume de extração de 289,33 cm <sup>3</sup> ; condição Q <sub>1</sub> D <sub>3</sub> V <sub>3</sub> B .....	149
Tabela 8.10 – Dados experimentais e modelados da repetição A da curva de SFE de <i>Capsicum frutescens</i> do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de 3,95.10 <sup>-4</sup> kg/s; diâmetro de partícula de 0,44 mm; volume de extração de 54,39 cm <sup>3</sup> ; condição Q <sub>3</sub> D <sub>1</sub> V <sub>1</sub> A .....	150
Tabela 8.11 – Dados experimentais e modelados da repetição B da curva de SFE de <i>Capsicum frutescens</i> do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de 4,12.10 <sup>-4</sup> kg/s; diâmetro de partícula de 0,44 mm; volume de extração de 54,39 cm <sup>3</sup> ; condição Q <sub>3</sub> D <sub>1</sub> V <sub>1</sub> B .....	151
Tabela 8.12 – Dados experimentais e modelados da repetição A da curva de SFE de <i>Capsicum frutescens</i> do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de 4,13.10 <sup>-4</sup> kg/s; diâmetro de partícula de 1,42 mm; volume de extração de 54,39 cm <sup>3</sup> ; condição Q <sub>3</sub> D <sub>3</sub> V <sub>1</sub> A .....	152
Tabela 8.13 – Dados experimentais e modelados da repetição B da curva de SFE de <i>Capsicum frutescens</i> do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de 3,96.10 <sup>-4</sup> kg/s; diâmetro de partícula de 1,42 mm; volume de extração de 54,39 cm <sup>3</sup> ; condição Q <sub>3</sub> D <sub>3</sub> V <sub>1</sub> B .....	153
Tabela 8.14 – Dados experimentais e modelados da repetição A da curva de SFE de <i>Capsicum frutescens</i> do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de 3,98.10 <sup>-4</sup> kg/s; diâmetro de partícula de 0,95 mm; volume de extração de 54,39 cm <sup>3</sup> ; condição Q <sub>3</sub> D <sub>2</sub> V <sub>1</sub> A .....	154
Tabela 8.15 – Dados experimentais e modelados da repetição B da curva de SFE de <i>Capsicum frutescens</i> do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de 3,98.10 <sup>-4</sup> kg/s;	

diâmetro de partícula de 0,95 mm; volume de extração de 54,39 cm <sup>3</sup> ; condição Q <sub>3</sub> D <sub>2</sub> V <sub>1</sub> B .....	155
Tabela 8.16 – Dados experimentais e modelados da repetição A da curva de SFE de <i>Capsicum frutescens</i> do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de 2,79.10 <sup>-4</sup> kg/s; diâmetro de partícula de 0,44 mm; volume de extração de 54,39 cm <sup>3</sup> ; condição Q <sub>2</sub> D <sub>1</sub> V <sub>1</sub> A .....	156
Tabela 8.17 – Dados experimentais e modelados da repetição B da curva de SFE de <i>Capsicum frutescens</i> do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de 2,79.10 <sup>-4</sup> kg/s; diâmetro de partícula de 0,44 mm; volume de extração de 54,39 cm <sup>3</sup> ; condição Q <sub>2</sub> D <sub>1</sub> V <sub>1</sub> B .....	157
Tabela 8.18 – Dados experimentais e modelados da repetição A da curva de SFE de <i>Capsicum frutescens</i> do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de 2,85.10 <sup>-4</sup> kg/s; diâmetro de partícula de 1,42 mm; volume de extração de 54,39 cm <sup>3</sup> ; condição Q <sub>2</sub> D <sub>3</sub> V <sub>1</sub> A .....	158
Tabela 8.19 – Dados experimentais e modelados da repetição B da curva de SFE de <i>Capsicum frutescens</i> do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de 2,82.10 <sup>-4</sup> kg/s; diâmetro de partícula de 1,42 mm; volume de extração de 54,39 cm <sup>3</sup> ; condição Q <sub>2</sub> D <sub>3</sub> V <sub>1</sub> B .....	159
Tabela 8.20 – Dados experimentais e modelados da repetição A da curva de SFE de <i>Capsicum frutescens</i> do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de 2,84.10 <sup>-4</sup> kg/s; diâmetro de partícula de 0,95 mm; volume de extração de 54,39 cm <sup>3</sup> ; condição Q <sub>2</sub> D <sub>2</sub> V <sub>1</sub> A .....	160
Tabela 8.21 – Dados experimentais e modelados da repetição B da curva de SFE de <i>Capsicum frutescens</i> do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de 2,87.10 <sup>-4</sup> kg/s; diâmetro de partícula de 0,95 mm; volume de extração de 54,39 cm <sup>3</sup> ; condição Q <sub>2</sub> D <sub>2</sub> V <sub>1</sub> B .....	161
Tabela 8.22 – Dados experimentais e modelados da repetição A da curva de SFE de <i>Capsicum frutescens</i> do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de 1,69.10 <sup>-4</sup> kg/s; diâmetro de partícula de 0,44 mm; volume de extração de 54,39 cm <sup>3</sup> ; condição Q <sub>1</sub> D <sub>1</sub> V <sub>1</sub> A .....	162
Tabela 8.23 – Dados experimentais e modelados da repetição B da curva de SFE de <i>Capsicum frutescens</i> do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de 1,67.10 <sup>-4</sup> kg/s; diâmetro de partícula de 0,44 mm; volume de extração de 54,39 cm <sup>3</sup> ; condição Q <sub>1</sub> D <sub>1</sub> V <sub>1</sub> B .....	163
Tabela 8.24 – Dados experimentais e modelados da repetição A da curva de SFE de <i>Capsicum frutescens</i> do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de 1,70.10 <sup>-4</sup> kg/s; diâmetro de partícula de 0,95 mm; volume de extração de 54,39 cm <sup>3</sup> ; condição Q <sub>1</sub> D <sub>2</sub> V <sub>1</sub> A .....	164
Tabela 8.25 – Dados experimentais e modelados da repetição B da curva de SFE de <i>Capsicum frutescens</i> do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de 1,71.10 <sup>-4</sup> kg/s;	

diâmetro de partícula de 0,95 mm; volume de extração de 54,39 cm <sup>3</sup> ; condição Q <sub>1</sub> D <sub>2</sub> V <sub>1</sub> B .....	165
Tabela 8.26 – Dados experimentais e modelados da repetição A da curva de SFE de <i>Capsicum frutescens</i> do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de 1,71.10 <sup>-4</sup> kg/s; diâmetro de partícula de 1,42 mm; volume de extração de 54,39 cm <sup>3</sup> ; condição Q <sub>1</sub> D <sub>3</sub> V <sub>1</sub> A .....	166
Tabela 8.27 – Dados experimentais e modelados da repetição B da curva de SFE de <i>Capsicum frutescens</i> do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de 1,70.10 <sup>-4</sup> kg/s; diâmetro de partícula de 1,42 mm; volume de extração de 54,39 cm <sup>3</sup> ; condição Q <sub>1</sub> D <sub>3</sub> V <sub>1</sub> B .....	167
Tabela 8.28 – Dados experimentais e modelados da repetição A da curva de SFE de <i>Capsicum frutescens</i> do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de 1,75.10 <sup>-4</sup> kg/s; diâmetro de partícula de 0,95 mm; volume de extração de 289,33 cm <sup>3</sup> ; condição Q <sub>1</sub> D <sub>2</sub> V <sub>3</sub> A .....	168
Tabela 8.29 – Dados experimentais e modelados da repetição B da curva de SFE de <i>Capsicum frutescens</i> do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de 1,77.10 <sup>-4</sup> kg/s; diâmetro de partícula de 0,95 mm; volume de extração de 289,33 cm <sup>3</sup> ; condição Q <sub>1</sub> D <sub>2</sub> V <sub>3</sub> B .....	169
Tabela 8.30 – Dados experimentais e modelados da repetição A da curva de SFE de <i>Capsicum frutescens</i> do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de 1,76.10 <sup>-4</sup> kg/s; diâmetro de partícula de 0,44 mm; volume de extração de 289,33 cm <sup>3</sup> ; condição Q <sub>1</sub> D <sub>1</sub> V <sub>3</sub> A .....	170
Tabela 8.31 – Dados experimentais e modelados da repetição B da curva de SFE de <i>Capsicum frutescens</i> do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de 1,77.10 <sup>-4</sup> kg/s; diâmetro de partícula de 0,44 mm; volume de extração de 289,33 cm <sup>3</sup> ; condição Q <sub>1</sub> D <sub>1</sub> V <sub>3</sub> B .....	171
Tabela 8.32 – Dados experimentais e modelados da repetição A da curva de SFE de <i>Capsicum frutescens</i> do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de 4,01.10 <sup>-4</sup> kg/s; diâmetro de partícula de 0,44 mm; volume de extração de 93,09 cm <sup>3</sup> ; condição Q <sub>3</sub> D <sub>1</sub> V <sub>2</sub> A .....	172
Tabela 8.33 – Dados experimentais e modelados da repetição B da curva de SFE de <i>Capsicum frutescens</i> do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de 4,01.10 <sup>-4</sup> kg/s; diâmetro de partícula de 0,44 mm; volume de extração de 93,09 cm <sup>3</sup> ; condição Q <sub>3</sub> D <sub>1</sub> V <sub>2</sub> B .....	173
Tabela 8.34 – Dados experimentais e modelados da repetição A da curva de SFE de <i>Capsicum frutescens</i> do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de 3,98.10 <sup>-4</sup> kg/s; diâmetro de partícula de 0,95 mm; volume de extração de 93,09 cm <sup>3</sup> ; condição Q <sub>3</sub> D <sub>2</sub> V <sub>2</sub> A .....	174
Tabela 8.35 – Dados experimentais e modelados da repetição B da curva de SFE de <i>Capsicum frutescens</i> do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de 3,93.10 <sup>-4</sup> kg/s;	

diâmetro de partícula de 0,95 mm; volume de extração de 93,09 cm <sup>3</sup> ; condição Q <sub>3</sub> D <sub>2</sub> V <sub>2</sub> B .....	175
Tabela 8.36 – Dados experimentais e modelados da repetição A da curva de SFE de <i>Capsicum frutescens</i> do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de 2,85.10 <sup>-4</sup> kg/s; diâmetro de partícula de 0,44 mm; volume de extração de 93,09 cm <sup>3</sup> ; condição Q <sub>2</sub> D <sub>1</sub> V <sub>2</sub> A .....	176
Tabela 8.37 – Dados experimentais e modelados da repetição B da curva de SFE de <i>Capsicum frutescens</i> do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de 2,84.10 <sup>-4</sup> kg/s; diâmetro de partícula de 0,44 mm; volume de extração de 93,09 cm <sup>3</sup> ; condição Q <sub>2</sub> D <sub>1</sub> V <sub>2</sub> B .....	177
Tabela 8.38 – Dados experimentais e modelados da repetição A da curva de SFE de <i>Capsicum frutescens</i> do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de 4,17.10 <sup>-4</sup> kg/s; diâmetro de partícula de 0,44 mm; volume de extração de 289,33 cm <sup>3</sup> ; condição Q <sub>3</sub> D <sub>1</sub> V <sub>3</sub> A .....	178
Tabela 8.39 – Dados experimentais e modelados da repetição B da curva de SFE de <i>Capsicum frutescens</i> do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de 4,17.10 <sup>-4</sup> kg/s; diâmetro de partícula de 0,44 mm; volume de extração de 289,33 cm <sup>3</sup> ; condição Q <sub>3</sub> D <sub>1</sub> V <sub>3</sub> B .....	179
Tabela 8.40 – Dados experimentais e modelados da repetição A da curva de SFE de <i>Capsicum frutescens</i> do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de 3,97.10 <sup>-4</sup> kg/s; diâmetro de partícula de 1,42 mm; volume de extração de 93,09 cm <sup>3</sup> ; condição Q <sub>3</sub> D <sub>3</sub> V <sub>2</sub> A .....	180
Tabela 8.41 – Dados experimentais e modelados da repetição B da curva de SFE de <i>Capsicum frutescens</i> do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de 3,89.10 <sup>-4</sup> kg/s; diâmetro de partícula de 1,42 mm; volume de extração de 93,09 cm <sup>3</sup> ; condição Q <sub>3</sub> D <sub>3</sub> V <sub>2</sub> B .....	181
Tabela 8.42 – Dados experimentais e modelados da repetição A da curva de SFE de <i>Capsicum frutescens</i> do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de 4,05.10 <sup>-4</sup> kg/s; diâmetro de partícula de 1,42 mm; volume de extração de 289,33 cm <sup>3</sup> ; condição Q <sub>3</sub> D <sub>3</sub> V <sub>3</sub> A .....	182
Tabela 8.43 – Dados experimentais e modelados da repetição B da curva de SFE de <i>Capsicum frutescens</i> do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de 4,08.10 <sup>-4</sup> kg/s; diâmetro de partícula de 1,42 mm; volume de extração de 289,33 cm <sup>3</sup> ; condição Q <sub>3</sub> D <sub>3</sub> V <sub>3</sub> B .....	183
Tabela 8.44 – Dados experimentais e modelados da repetição A da curva de SFE de <i>Capsicum frutescens</i> do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de 4,04.10 <sup>-4</sup> kg/s; diâmetro de partícula de 0,95 mm; volume de extração de 289,33 cm <sup>3</sup> ; condição Q <sub>3</sub> D <sub>2</sub> V <sub>3</sub> A .....	184
Tabela 8.45 – Dados experimentais e modelados da repetição B da curva de SFE de <i>Capsicum frutescens</i> do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de 4,09.10 <sup>-4</sup> kg/s;	

diâmetro de partícula de 0,95 mm; volume de extração de 289,33 cm <sup>3</sup> ; condição Q <sub>3</sub> D <sub>2</sub> V <sub>3</sub> B .....	185
Tabela 8.46 – Dados experimentais e modelados da repetição A da curva de SFE de <i>Capsicum frutescens</i> do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de 2,75.10 <sup>-4</sup> kg/s; diâmetro de partícula de 0,95 mm; volume de extração de 93,09 cm <sup>3</sup> ; condição Q <sub>2</sub> D <sub>2</sub> V <sub>2</sub> A .....	186
Tabela 8.47 – Dados experimentais e modelados da repetição B da curva de SFE de <i>Capsicum frutescens</i> do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de 2,74.10 <sup>-4</sup> kg/s; diâmetro de partícula de 0,95 mm; volume de extração de 93,09 cm <sup>3</sup> ; condição Q <sub>2</sub> D <sub>2</sub> V <sub>2</sub> B .....	187
Tabela 8.48 – Dados experimentais e modelados da repetição A da curva de SFE de <i>Capsicum frutescens</i> do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de 2,98.10 <sup>-4</sup> kg/s; diâmetro de partícula de 0,44 mm; volume de extração de 289,33 cm <sup>3</sup> ; condição Q <sub>2</sub> D <sub>1</sub> V <sub>3</sub> A .....	188
Tabela 8.49 – Dados experimentais e modelados da repetição B da curva de SFE de <i>Capsicum frutescens</i> do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de 2,90.10 <sup>-4</sup> kg/s; diâmetro de partícula de 0,44 mm; volume de extração de 289,33 cm <sup>3</sup> ; condição Q <sub>2</sub> D <sub>1</sub> V <sub>3</sub> B .....	189
Tabela 8.50 – Dados experimentais e modelados da repetição A da curva de SFE de <i>Capsicum frutescens</i> do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de 2,90.10 <sup>-4</sup> kg/s; diâmetro de partícula de 0,95 mm; volume de extração de 289,33 cm <sup>3</sup> ; condição Q <sub>2</sub> D <sub>2</sub> V <sub>3</sub> A .....	190
Tabela 8.51 – Dados experimentais e modelados da repetição B da curva de SFE de <i>Capsicum frutescens</i> do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de 2,92.10 <sup>-4</sup> kg/s; diâmetro de partícula de 0,95 mm; volume de extração de 289,33 cm <sup>3</sup> ; condição Q <sub>2</sub> D <sub>2</sub> V <sub>3</sub> B .....	191
Tabela 8.52 – Dados experimentais e modelados da repetição A da curva de SFE de <i>Capsicum frutescens</i> do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de 2,86.10 <sup>-4</sup> kg/s; diâmetro de partícula de 1,42 mm; volume de extração de 289,33 cm <sup>3</sup> ; condição Q <sub>2</sub> D <sub>3</sub> V <sub>3</sub> A .....	192
Tabela 8.53 – Dados experimentais e modelados da repetição B da curva de SFE de <i>Capsicum frutescens</i> do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de 2,86.10 <sup>-4</sup> kg/s; diâmetro de partícula de 1,42 mm; volume de extração de 289,33 cm <sup>3</sup> ; condição Q <sub>2</sub> D <sub>3</sub> V <sub>3</sub> B .....	193
Tabela 8.54 – Dados experimentais e modelados da repetição A da curva de SFE de <i>Capsicum frutescens</i> do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de 1,67.10 <sup>-4</sup> kg/s; diâmetro de partícula de 0,44 mm; volume de extração de 93,09 cm <sup>3</sup> ; condição Q <sub>1</sub> D <sub>1</sub> V <sub>2</sub> A .....	194
Tabela 8.55 – Dados experimentais e modelados da repetição B da curva de SFE de <i>Capsicum frutescens</i> do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de 1,67.10 <sup>-4</sup> kg/s;	

diâmetro de partícula de 0,44 mm; volume de extração de 93,09 cm <sup>3</sup> ; condição Q <sub>1</sub> D <sub>1</sub> V <sub>2</sub> B .....	195
Tabela 8.56 – Dados experimentais e modelados da repetição A da curva de SFE de <i>Capsicum frutescens</i> do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de 1,67.10 <sup>-4</sup> kg/s; diâmetro de partícula de 0,95 mm; volume de extração de 93,09 cm <sup>3</sup> ; condição Q <sub>1</sub> D <sub>2</sub> V <sub>2</sub> A .....	196
Tabela 8.57 – Dados experimentais e modelados da repetição B da curva de SFE de <i>Capsicum frutescens</i> do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de 1,70.10 <sup>-4</sup> kg/s; diâmetro de partícula de 0,95 mm; volume de extração de 93,09 cm <sup>3</sup> ; condição Q <sub>1</sub> D <sub>2</sub> V <sub>2</sub> B .....	197
Tabela 8.58 – Dados experimentais e modelados da repetição A da curva de SFE de <i>Capsicum frutescens</i> do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de 2,85.10 <sup>-4</sup> kg/s; diâmetro de partícula de 1,42 mm; volume de extração de 93,09 cm <sup>3</sup> ; condição Q <sub>2</sub> D <sub>3</sub> V <sub>2</sub> A .....	198
Tabela 8.59 – Dados experimentais e modelados da repetição B da curva de SFE de <i>Capsicum frutescens</i> do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de 2,81.10 <sup>-4</sup> kg/s; diâmetro de partícula de 1,42 mm; volume de extração de 93,09 cm <sup>3</sup> ; condição Q <sub>2</sub> D <sub>3</sub> V <sub>2</sub> B .....	199
Tabela 8.60 – Dados experimentais e modelados da repetição A da curva de SFE de <i>Capsicum frutescens</i> do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de 1,70.10 <sup>-4</sup> kg/s; diâmetro de partícula de 1,42 mm; volume de extração de 93,09 cm <sup>3</sup> ; condição Q <sub>1</sub> D <sub>3</sub> V <sub>2</sub> A .....	200
Tabela 8.61 – Dados experimentais e modelados da repetição B da curva de SFE de <i>Capsicum frutescens</i> do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de 1,72.10 <sup>-4</sup> kg/s; diâmetro de partícula de 1,42 mm; volume de extração de 93,09 cm <sup>3</sup> ; condição Q <sub>1</sub> D <sub>3</sub> V <sub>2</sub> B .....	201
Tabela 8.62 – Dados experimentais e modelados da curva de SFE na escala laboratorial de <i>Capsicum frutescens</i> do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de solvente de 1,65.10 <sup>-4</sup> kg/s; diâmetro de partícula de 0,66 mm; volume de leito de extração de 212,26 cm <sup>3</sup> .....	202
Tabela 8.63 – Dados experimentais e modelados da curva de SFE na escala piloto de <i>Capsicum frutescens</i> do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de solvente de 3,3.10 <sup>-3</sup> kg/s; diâmetro de partícula de 0,66 mm; volume de leito de extração de 3879,47 cm <sup>3</sup> .....	203



## LISTA DE SÍMBOLOS

$a_0$	Área específica da partícula ( $L^{-1}$ );
$d_i$	Diâmetro médio da peneira $i$ (L);
$d_p$	Diâmetro de partícula (L);
$d_s$	Diâmetro médio geométrico das partículas (L);
$\bar{d}_{s_i}$	Diâmetro médio da partícula retida na peneira $i$ (L);
$d_L$	Diâmetro do leito de partículas (L);
$C_A$	Concentração de um soluto A no volume de controle ( $M/L^3$ );
$D_{AB}$	Coefficiente de difusão do soluto A no meio B ( $L^2/T$ );
$D_{AX}$	Coefficiente efetivo de difusão do soluto na fase sólida ( $L^2/T$ );
$D_{AY}$	Coefficiente de difusão do soluto no solvente ( $L^2/T$ );
$D_e$	Coefficiente de difusão intrapartícula ( $L^2/T$ );
$Gr_m$	Número de Grashof mássico;
$Q_{CO_2}$	Vazão de solvente (M/T);
$R_A$	Termo referente à geração ou consumo do soluto A no volume de controle ( $M/(L^3*T)$ );
$Sh_{calc}$	Número de Sherwood calculado;
$Sh_{exp}$	Número de Sherwood experimental;
$X_0$	Rendimento global da SFE (M/M);
$X_p$	Concentração de soluto de fácil acesso (M/M);
$X_k$	Concentração de soluto no interior das partículas (M/M);
$Y^*$	Solubilidade do soluto na fase fluida (M/M);
$Z_W$	Parâmetro do modelo de Sovová (1994);
$d_p$	Diâmetro da partícula sólida (L);
$k_{XA}$	Coefficiente de transferência de massa volumétrico na fase sólida ( $T^{-1}$ );

$k_s$	Coeficiente de transferência de massa na fase sólida (L/T);
$k_{YA}$	Coeficiente de transferência de massa volumétrico na fase fluida ( $T^{-1}$ );
$k_f$	Coeficiente de transferência de massa na fase fluida (L/T)
$m_E$	Massa de extrato (M);
$m_{Eexp}$	Massa de extrato acumulada (M);
$m_{Ecalc}$	Massa de extrato calculada pelo ajuste (M)
ncond	número de condições;
nexp	número de experimentos;
$m_{SI}$	Massa do material não extraível (M);
$m_i$	Massa de amostra retida na peneira $i$ (M);
$t_{CER}$	Período de taxa constante (T);
$t_{FER}$	Período de taxa de taxa de extração decrescente (T);
$t_{ext}$	Tempo da extração (T);
$\vec{v}$	Velocidade do meio (L/T);
$v_z$	Componente axial da velocidade do solvente (L/T);
$\rho_S$	Densidade do sólido ( $M/L^3$ );
$\rho_a$	Massa específica aparente do leito de partículas ( $M/L^3$ );
$\rho_r$	Massa específica real do leito de partículas ( $M/L^3$ );
$\Delta\rho$	Diferença de densidade entre a mistura soluto-solvente e o solvente puro ( $M/L^3$ );
$kb$	Constante de Boltzmann ( $M*L^2*T^{-2}*K^{-1}$ );
$P_c$	Pressão crítica ( $M/(L*T^2)$ );
$P$	Pressão ( $M/(L*T^2)$ );
$T_c$	Temperatura crítica (K);
$T$	Temperatura (K);
$V_c$	Volume da coluna e extração ( $L^3$ );

$V_k$	Volume do leito de extração ( $L^3$ );
$F$	Massa de matéria-prima do leito de extração (M);
$S$	Massa de solvente (M);
$H$	Comprimento total da coluna de extração (L)
$H_p$	Comprimento do leito de partículas (L)
$J(X, Y)$	Termo relativo à transferência de massa interfacial ( $T^{-1}$ );
$M$	Massa total de amostra (M);
$Bi$	Número de Biot;
$Re$	Número de Reynolds;
$Sh$	Número de Sherwood;
$Sc$	Número de Schmidt;
$W$	Parâmetro do modelo de Sovová (1994);
$X$	Concentração da fase sólida (M/M);
$Y$	Concentração da fase fluida (M/M);
$Z$	Parâmetro do modelo de Sovová (1994);
$g$	Aceleração da gravidade ( $L/T^2$ );
$n$	Número total de frações;
$r$	Coordenada radial das partículas sólidas (L);
$r_A$	Raio da molécula (L);
$t$	Tempo (T);
$v$	Velocidade do solvente na fase fluida (L/T);
$z$	Coordenada axial da coluna de extração (L);
$\varepsilon$	Porosidade do leito de partículas;
$\mu$	Viscosidade da fase fluida (M/(L*T));
$\varphi$	Viscosidade cinemática da fase fluida ( $L^2/T$ );

$\rho$  Densidade do solvente (M/L<sup>3</sup>).

$f$  Função objetivo

## ABREVIATURAS

CER *Constant extraction rate* – Período de taxa de extração constante;

DC *Diffusion controlled* – Período difusional;

FER *Falling extraction rate* – Período de taxa de extração decrescente;

OEC *Overall extraction curve* – Curva de extração global;

SFE *Supercritical fluid extraction* – Extração com fluido supercrítico;

TM Transferência de massa

CF Correlação convecção forçada;

PM Correlação pseudo-mista.



## **1 INTRODUÇÃO**

Com o aumento dos riscos ambientais devido aos processos industriais que usam substâncias poluentes, tem-se aumentado, nos últimos anos, a busca por processos limpos e sustentáveis. Dentre estes processos destaca-se a extração com fluido supercrítico, usando o dióxido de carbono como solvente. Esta operação unitária é uma alternativa aos processos de extração que usam solventes orgânicos poluentes e nocivos a saúde humana.

Dentre as vantagens do uso do dióxido de carbono supercrítico em processos de extração tem-se que ele é barato, atóxico, não inflamável e inerte. Além disso como característica de um fluido supercrítico ele tem boa capacidade de extração devido à sua penetrabilidade (RAVENTÓS et al., 2002). Com todas estas vantagens, a extração com fluido supercrítico vem sendo aplicada em inúmeros processos das indústrias farmacêuticas e alimentícias. Pode-se destacar entre estes processos a extração de capsaicina de especiarias.

Os capsacinoides são comumente encontrados em várias espécies de pimenta e são os responsáveis pela característica pungente destes vegetais. Se destaca entre estas substâncias, a capsaicina a qual alguns estudos vêm provando seus efeitos benéficos no corpo humano. Alguns autores relacionam seu uso em combates de redução de colesterol e de controle de diabetes, além das capacidades anestésicas e anti-inflamatória (CARVALHO et al., 2007; KHAN; ABOURASHED, 2010)

Para poder aproveitar e, conseqüentemente, explorar melhor a técnica de extração supercrítica visando máximos rendimentos de extrato, como os capsacinoides, é necessário um conhecimento mais aprofundado dos fenômenos do processo. Neste contexto, a modelagem matemática se apresenta como uma boa alternativa para obtenção deste conhecimento. Esta abordagem permite não apenas controlar melhor o processo como também criar modelos que possam ser usados em simulações de situações não estudadas visando à aplicação e à viabilização do processo em escala industrial.

Como a extração supercrítica se trata de um processo de transferência de massa no qual a convecção é geralmente dominante, este mecanismo pode, então, ser descrito por

## *1.INTRODUÇÃO*

uma correlação envolvendo os números adimensionais de Sherwood, de Reynolds e de Schmidt. E esta correlação pode ser obtida através da modelagem dos dados experimentais obtidos em ensaios laboratoriais. Evidentemente que, com o aprimoramento dos computadores esta modelagem pode ser feita de maneira mais minuciosa, resultando em valores mais precisos e confiáveis.

Diante deste contexto, o presente trabalho buscou propor novas correlações dos números adimensionais de Sherwood, de Reynolds e de Schmidt que sejam capazes de prever o coeficiente convectivo de um sistema de extração supercrítico.

## 2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi propor novas correlações para números adimensionais de Sherwood, de Reynolds e de Schmidt, para predizer o coeficiente convectivo de transferência de massa em um processo de extração supercrítica de pimenta vermelha.

Para alcançar este objetivo geral, os seguintes objetivos específicos foram traçados:

- ❖ Determinação da condição ideal de pressão e temperatura para melhor relação rendimento e concentração de capsaicinoides;
- ❖ Construção de cinéticas de extração explorando o efeito de outras variáveis do processo;
- ❖ Ajustes dos pontos experimentais das cinéticas usando o modelo de Sovová (1994);
- ❖ Obtenção dos coeficientes convectivos experimentais de transferência de massa em diferentes tipos de ajuste;
- ❖ Ajuste de novas correlações.



### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Tecnologia supercrítica

##### 3.1.1 Fluido supercrítico

Quando uma substância no estado gasoso é comprimida até sua pressão de saturação, esta se torna líquida ou sólido. No entanto, se este composto é aquecido além de uma temperatura específica, qualquer que seja a compressão, ele não se torna líquido. Esta temperatura é chamada de temperatura crítica ( $T_c$ ) e a pressão de vapor correspondente a ela é conhecida como pressão crítica ( $P_c$ ) (MUKHOPADHYAY, 2000). Desta forma, um componente puro é considerado em estado supercrítico, quando este se encontra com pressão e temperatura acima dos valores críticos ( $P_c$  e  $T_c$ ) (BRUNNER, 1994). A Figura 3.1 ilustra o diagrama de fases de um componente puro que permite compreender melhor estas definições de estado supercrítico e  $P_c$  e  $T_c$ .

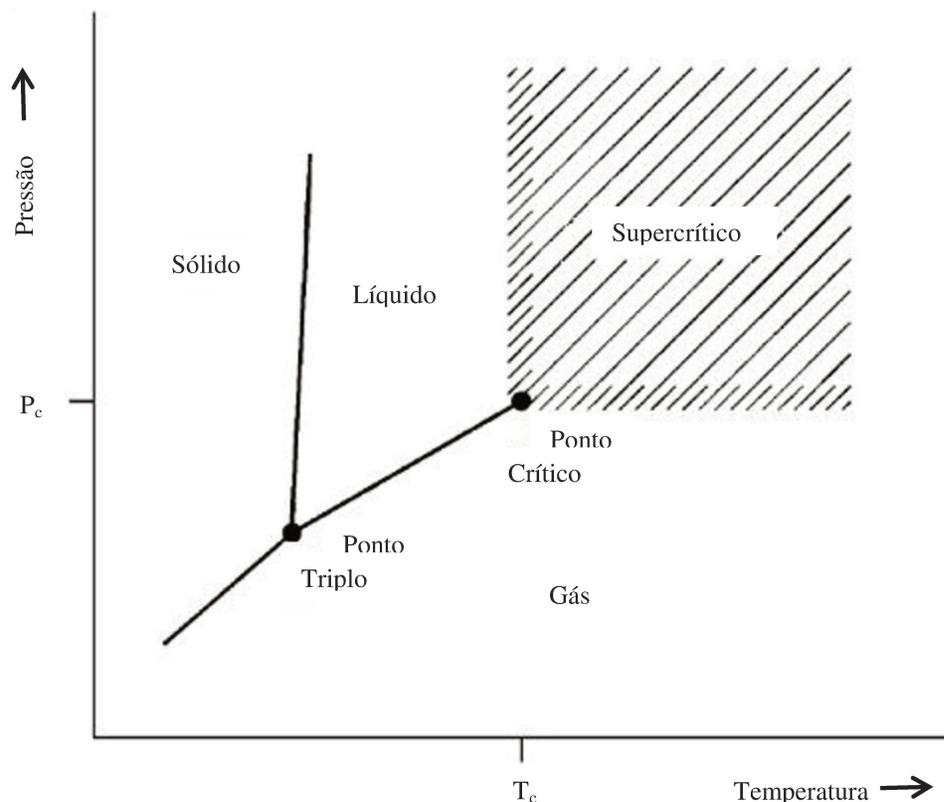


Figura 3.1 – Diagrama de fases de um componente puro. Adaptado de Brunner (1994).

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

À medida que se percorre a curva de saturação líquido-gás aumentando a temperatura e pressão, os estado de líquido e gás coexistem no mesmo sistema. O líquido se torna menos denso por conta de expansão térmica e o gás se torna mais denso devido à compressão. No ponto crítico, as densidades das duas fases se igualam e a distinção entre líquido e gás desaparece. A substância é descrita, agora, como um fluido (WILLIAMS; CLIFFORD, 2000). Este fluido pode ser considerado tanto como um líquido expandido como um gás comprimido (ROSA; MEIRELES, 2009).

Um dos fluidos supercríticos mais usados na indústria e na pesquisa é o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), que possui temperatura crítica de 304,2 K e pressão crítica de 7,38 MPa. Uma vez no estado supercrítico, este fluido, assim como qualquer fluido supercrítico em geral, apresenta propriedades tanto de um gás como de um líquido, como é mostrado na Tabela 3.1. A densidade se aproxima da de um líquido, enquanto a viscosidade é próxima da de um gás normal e a difusividade é cerca de duas vezes maior em magnitude da de um líquido característico (BRUNNER, 2005).

Tabela 3.1 – Valores típicos de densidade, viscosidade e coeficiente de difusão do dióxido de carbono (WILLIAMS; CLIFFORD, 2000).

	$\text{CO}_2$		Naftalina em $\text{CO}_2$
	Densidade $\rho$ ( $\text{kg m}^{-3}$ )	Viscosidade $\mu$ ( $\mu\text{Pa.s}$ )	Coeficiente de difusão $D$ ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ )
Gás, 313 K, 0,1 MPa	2	16	$5,1 \times 10^{-6}$
Supercrítico, 313 K, 10 MPa	632	17	$1,4 \times 10^{-8}$
Líquido, 300 K, 50 MPa	1029	133	$8,7 \times 10^{-9}$

#### 3.1.2 Extração com fluido supercrítico (SFE) e suas aplicações

O processo de extração sólido-fluido é uma operação unitária, cujo objetivo é separar um soluto ou uma mistura de solutos alvos usando um solvente adequado (ROSA; MEIRELES, 2009).

O fluido supercrítico oferece várias características atrativas de extração, devido à sua favorável difusividade (alta comparada à de um líquido, o que facilita a transferência de

massa e torna mais rápido o processo de extração quando comparado aos solventes líquidos orgânicos), baixa viscosidade e tensão superficial que facilitam a penetração no material vegetal na qual o composto de interesse se encontra (MUKHOPADHYAY, 2000).

O fluido supercrítico mais usado para extrações de produtos naturais para alimentos ou fármacos é o dióxido de carbono. Ele é um solvente barato, inerte, incolor, inodoro, fácil de encontrar, ambientalmente correto, atóxico, não inflamável, com alta taxa de transferência de massa devido ao seu poder de penetração (baixa viscosidade e alta difusividade como todo fluido supercrítico) e permite uma alta pureza dos extratos por apresentar baixos resíduos (MUKHOPADHYAY, 2000; RAVENTÓS et al., 2002; ROSA; MEIRELES, 2009). Outra característica inerente à sua condição supercrítica é o seu poder de dissolução de compostos, que em função de uma combinação de valores de pressão e temperatura pode ser alta como em líquidos e baixa como em gases. Sua baixa temperatura crítica é como outra vantagem, principalmente quando o soluto desejado é termolábil. Por estas características a SFE é uma alternativa para processos de extração que usam solventes orgânicos, cujo alguns são poluentes e nocivos à saúde humana.

O processo de SFE ocorre em duas etapas: extração dos componentes solúveis da matriz sólida para o solvente supercrítico e separação do extrato do solvente (RAVENTÓS et al., 2002; MARTINEZ; VANCE, 2008). Para a primeira etapa, o CO<sub>2</sub> supercrítico é manipulado em termos de pressão e temperatura, com o objetivo de encontrar o ponto onde há maior poder de solvatação para a substância desejada. O fluido entra no extrator e escoar por todo seu volume extraíndo o soluto. No final da coluna do extrator sai a mistura solvente-soluto que segue para a segunda etapa. Na separação, a pressão é reduzida para um valor abaixo do ponto crítico. Desta forma, o solvente vai para o estado gasoso, onde seu poder de solvatação é baixo e por consequência o soluto é precipitado. Assim, o soluto é coletado e o gás é recuperado e redirecionado para o ciclo (ROSA; MEIRELES, 2009). A Figura 3.2 exemplifica o processo de extração com fluido supercrítico.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

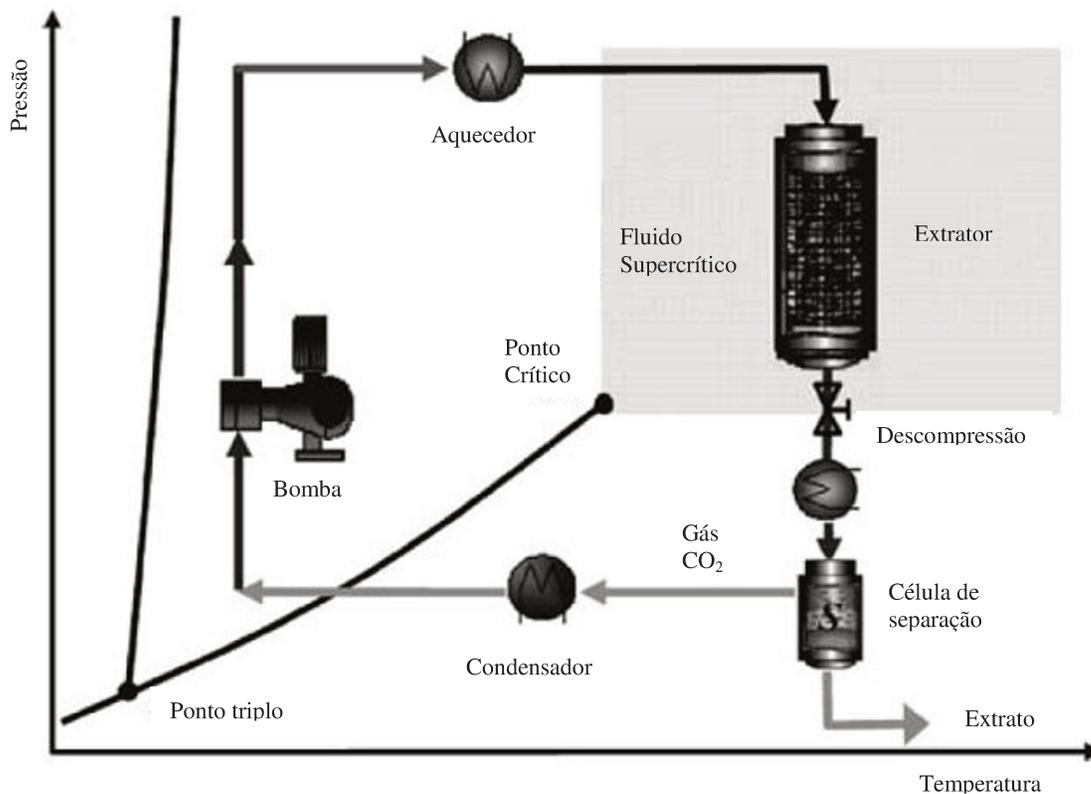


Figura 3.2 – Diagrama do processo de extração com fluido supercrítico. Adaptado de Rosa e Meireles (2009).

Após a etapa de separação o  $\text{CO}_2$ , agora gás, é condensado, pela diminuição da temperatura. Posteriormente, o agora líquido  $\text{CO}_2$ , tem sua pressão aumentada para acima do ponto crítico (porém temperatura ainda abaixo da crítica) por uma bomba. O estado supercrítico para o processo de extração é alcançado pela passagem do fluido no aquecedor que aumenta sua temperatura até a escolhida para a extração (ROSA; MEIRELES, 2009).

Muitos autores mostram as inúmeras aplicações do processo SFE na indústria de alimentos e farmacêutica. Algumas destas podem ser observadas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Aplicações da extração com fluido supercrítico em produtos naturais (MCHUGH; KRUKONIS, 1994; DEL VALLE; AGUILERA, 1999; MUKHOPADHYAY, 2000; WILLIAMS; CLIFFORD, 2000; RAVENTÓS et al., 2002; BRUNNER, 2005).

---

Redução de colesterol em lácteos
Descafeinização do café e do chá
Extração de temperos (óleo e oleorresina)
Sabores, fragrâncias, aromas e perfumes
Extração do amargo do lúpulo
Extração de ervas medicinais
Estabilização de sucos de frutas
Remoção de óleos em <i>fast food</i>
Remoção de colesterol da gema de ovo e de tecidos animais
Remoção da nicotina do tabaco
Obtenção de antioxidantes a partir de plantas
Extração de corantes de alimentos
Extração, refino e fracionamento de óleos vegetais
Extração de álcool em bebidas
Remoção de pesticidas
Extração de óleos essenciais
Arroz parbolizado
Encapsulação de líquidos
<b>Extração de capsaicina de especiarias</b>

---

Dentre estas aplicações tem-se a extração de capsaicina a partir de especiarias, entre elas, a pimenta. Os capsaicinoides são compostos presentes em várias espécies de pimenta do gênero *Capsicum*, das quais muitas são nativas do Brasil.

### 3.2 Pimentas *Capsicum*

As pimentas do gênero *Capsicum* são importantes produtos do agronegócio brasileiro (Figura 3.3). Mais do que uma fonte de geração de emprego e renda em todos os segmentos da cadeia produtiva, especialmente para a agricultura familiar, as pimentas deste gênero são produtos de elevado valor comercial, principalmente quando são processadas. Algumas espécies, como a ‘Malagueta’ (*Capsicum frutescens*), a ‘Dedo-de-Moça’ (*Capsicum boccatum*) e a ‘De Cheiro’ (*Capsicum chinense*) são comercializadas no mercado durante o ano inteiro (VILELA et al., 2008).

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA



Figura 3.3 – Espécies de pimentas do gênero *Capsicum*: A – *Capsicum frutescens*; B – *Capsicum chinense*; C – *Capsicum boccatum*.

Uma das grandes características das pimentas deste gênero é a presença, em quantidades importantes, das substâncias capsaicínoides, sendo estas as principais responsáveis pelo sabor picante da pimenta, destacando-se entre elas a capsaicina. Este composto é um alcaloide cristalino, lipofílico, incolor e inodoro (REYES-ESCOGIDO et al., 2011): Sua massa molecular é de 305.41 g/mol e sua estrutura química está representada na Figura 3.4. Muitos estudos vêm comprovando suas propriedades benéficas no corpo humano, entre eles capacidade anestésica, antioxidante, antiinflamatória, analgésica, de redução do colesterol e acilgliceróis, de contribuição no controle de diabetes, diarreias, cólicas e até laringites (CARVALHO et al., 2007; KHAN; ABOURASHED, 2010; SURASSMO et al., 2010; REYES-ESCOGIDO et al., 2011). Esta substância pode ser obtida, entre vários processos, pela extração supercrítica.

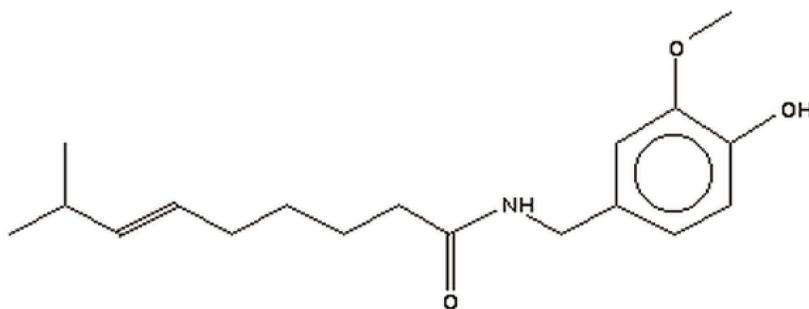


Figura 3.4 – Estrutura química da capsaicina (NIST, 2011).

### 3.3 Modelos cinéticos das curvas de extração

Para poder compreender melhor o processo de extração de compostos a partir de matrizes vegetais, tais como a capsaicina de pimentas, é preciso compreender todos os mecanismos fenomenológicos presentes no processo. Desta forma, o estudo da cinética de extração e a aplicação de modelos possibilitam a aquisição destes conhecimentos.

#### 3.3.1 Curvas de extração global

A construção de uma curva de extração é realizada quantificando o extrato bruto em fluxo contínuo de solvente. Normalmente o substrato sólido forma um leito fixo que o solvente atravessa extraindo os compostos. Para todo este processo é possível montar a cinética de extração. Assim, a curva de extração global, também conhecida como OEC (*overall extraction curve*) é formada pela quantidade total de extrato obtido em função do tempo ou da quantidade de solvente consumido (BRUNNER, 1994).

Segundo Sovová (1994) a OEC pode ser dividida e explicada por três etapas:

- ❖ Período de taxa de extração constante (CER – *constant extraction rate*): caracterizado pela extração do soluto de acesso fácil que recobre a superfície externa das partículas ou daqueles liberados pelo rompimento das paredes celulares no pré-tratamento (moagem, por exemplo). A transferência de massa por convecção predomina;
- ❖ Período de taxa de extração decrescente (FER – *falling extraction rate*): neste período começa a haver falhas nas camadas de solutos que envolvem superficialmente as partículas ou o número de células rompidas não é mais uniforme. Tanto a convecção como a difusão são importantes nesta etapa;
- ❖ Período difusional (DC – *diffusion controlled*): o soluto de acesso livre ou o que recobria a superfície das partículas se esgotou. Assim o processo de extração é controlado pela difusão do solvente para o interior das partículas e da difusão do conjunto soluto-solvente para a superfície das partículas.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A Figura 3.5 elucida um exemplo geral de OEC, mostrando seu comportamento característico e suas etapas.

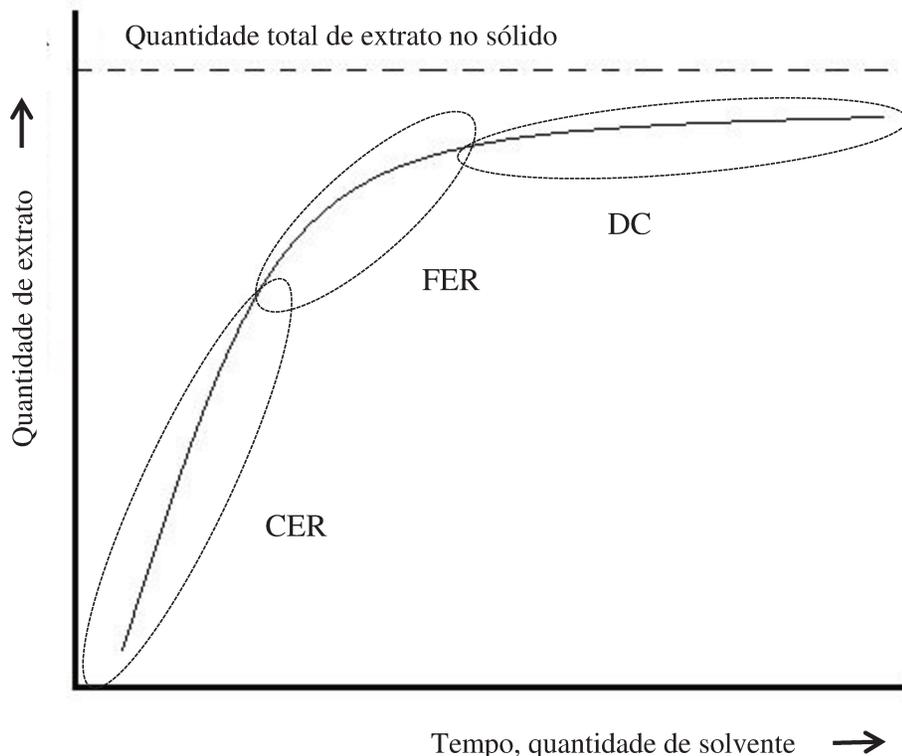


Figura 3.5 – Curva de extração do processo de SFE com suas etapas: taxa de extração constante (CER); taxa de extração decrescente (FER); período difusional (DC). Adaptado de Brunner (1994).

Ainda segundo Brunner (1994), a forma da OEC depende das propriedades cinéticas da extração do material sólido e da capacidade de solvatação do solvente supercrítico, sendo que este último depende das condições de operação. Tanto para o sólido como para o solvente, o processo de extração ocorre em regime transiente.

#### 3.3.2 Modelagem matemática do processo de SFE

A modelagem matemática permite uma abordagem racional do problema de extração, obtendo a generalização de resultados experimentais e, se possível, a extrapolação para simulação de outros sistemas não estudados. Assim, um modelo matemático não deveria ser apenas um instrumento, mas uma representação fiel do conhecimento estruturado com o fenômeno físico observado experimentalmente. Modelos matemáticos

que não tenham correspondência física para o processo estudado são válidos limitadamente (REVERCHON; DE MARCO, 2006) e presos às suas únicas condições estudadas.

Existem três tipos de abordagem matemática que descrevem as OEC's no processo de SFE: empírico; baseados em analogia entre transferência de calor e massa; e aqueles por balanço de massa diferencial (REVERCHON; DE MARCO, 2006). Neste contexto, nos últimos anos, o último tipo é o mais utilizado para obter equações que predigam o comportamento do processo (ROSA; MEIRELES, 2009).

Os balanços de massa para SFE são feitos levando em consideração a existência de duas fases: uma fase sólida composta da matriz vegetal, de onde se busca extrair os compostos de interesse; e uma fase fluida composta do solvente supercrítico mais o extrato dissolvido nele (BRUNNER, 1994).

Segundo Martínez (2002), a coluna de extração tem seu interior formado por um leito da matriz vegetal, de forma que o solvente consegue escoar axialmente, entrando em contato com o sólido. Neste contato ocorre a transferência de compostos da fase sólida para a fase fluida, regida por uma série de fenômenos, entre os quais têm-se:

- ❖ Difusão do solvente na matriz sólida;
- ❖ Transferência de massa na interface sólido-fluido;
- ❖ Dispersão do soluto no fluido supercrítico;
- ❖ Convecção no fluido supercrítico.

A Equação 3.1 representa o balanço geral de massa de um volume de controle, contendo todos mecanismos transferência de massa (BIRD et al., 2004):

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} C_A = \vec{\nabla} \cdot (D_{AB} \vec{\nabla} C_A) + R_A \quad 3.1$$

onde:  $C_A$  é a concentração de um soluto A no volume de controle;  $\vec{v}$  é a velocidade do meio;  $D_{AB}$  é o coeficiente de difusão do soluto A no meio;  $R_A$  é o termo referente à geração ou consumo do soluto A no volume de controle.

Em processos de SFE o volume de controle é tratado como um leito cilíndrico de partículas sólidas, através do qual o fluido supercrítico escoar axialmente (Figura 3.6).

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Como o tratamento matemático leva em conta a existência das fases sólida e fluida, e tendo como consideração que ambas as fases ocupam o volume inteiro do leito de extração, os balanços de massa para estas duas fases ficam representadas pelas Equações 3.2 e 3.3 (MARTINEZ et al., 2003):

$$\frac{\partial Y}{\partial t} + v_z \frac{\partial Y}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left( D_{AY} \frac{\partial Y}{\partial z} \right) + \frac{J(X, Y)}{\varepsilon} \quad (\text{fase fluida}) \quad 3.2$$

(Acúmulo) (Convecção) (Dispersão) (TM interfacial)

$$\frac{\partial X}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial r} \left( D_{AX} \frac{\partial X}{\partial r} \right) - \frac{J(X, Y) \rho}{(1 - \varepsilon) \rho_S} \quad (\text{fase sólida}) \quad 3.3$$

(Acúmulo) (Difusão) (TM interfacial)

onde:  $t$  é o tempo;  $Y$  é a concentração de soluto na fase fluida;  $X$  é a concentração da fase sólida;  $z$  é a coordenada axial da coluna de extração;  $r$  é a coordenada radial das partículas sólidas;  $v_z$  é a componente axial da velocidade do solvente;  $D_{AY}$  é o coeficiente de difusão do soluto no solvente;  $D_{AX}$  é o coeficiente efetivo de difusão do soluto na fase sólida;  $\varepsilon$  é a porosidade do leito de partículas;  $\rho$  é a densidade do solvente;  $\rho_S$  é a densidade do sólido; e  $J(X, Y)$  é o termo relativo à transferência de massa interfacial, que depende do quanto o sistema se afasta do equilíbrio de fases.

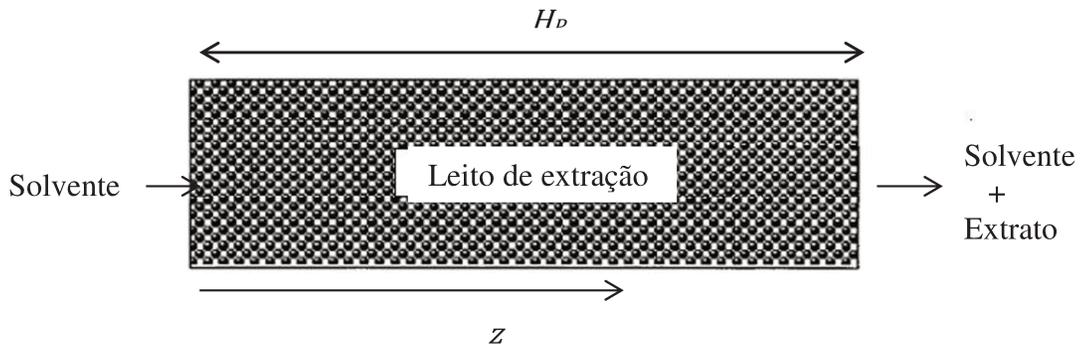


Figura 3.6 – Sistema do processo de SFE. Adaptado de Martínez et al. (2003).

A partir deste ponto podem ser feitas considerações que geram diferentes modelos. Os aspectos da SFE, como estrutura do material sólido, localização dos compostos a serem extraídos, interação do soluto com a matriz sólida, estrutura das células (íntactas ou

rompidas) e forma das partículas são levados em conta na interpretação das equações, que podem tanto simplificar os balanços como também deixá-los mais complexos (REVERCHON; DE MARCO, 2006).

Del Valle e de la Fuente (2006) citam em sua revisão algumas considerações de autores para resolverem as equações diferenciais de balanço de massa. Quanto ao mecanismo de transferência de massa interna, os autores explicam que alguns modelos são baseados levando em conta: a dessorção; encolhimento do núcleo e difusão. Alguns modelos incorporam algumas simplificações com objetivo de facilitar as soluções analíticas, dentre eles: desconsideração da dispersão do soluto; leito diferencial (concentração do soluto varia linearmente com a posição axial); controle externo da transferência de massa (desconsidera a resistência interna à transferência); e controle interno da transferência de massa (desconsidera a resistência do filme estacionário de fluido supercrítico em volta de cada partícula).

Recentemente Oliveira et al. (2011) publicaram uma revisão dos modelos cinéticos para SFE de matrizes sólidas vegetais. Esse trabalho aborda outras simplificações feitas pelos pesquisadores no momento das resoluções das equações diferenciais. Dentre elas, as considerações mais usadas para o processo são: operação isotérmica; sem perda de carga ao longo do extrator; porosidade do leito constante; densidade do sólido constante ao longo da extração; e densidade, velocidade e dispersão axial do fluido permanecem aproximadamente constantes.

#### 3.3.2.1 Modelo de Sovová (1994)

Sovová (1994) propôs um modelo geral de extração de óleos em matrizes vegetais em processos de SFE. Este modelo considera que o fluido supercrítico escoar axialmente através do extrator, que tem forma cilíndrica.

Nas equações de balanço de massa, o autor despreza os termos de dispersão nas fases sólidas e líquidas e a variação de  $Y$  com o tempo, por levar em conta que estes mecanismos pouco influenciam quando comparados à convecção na fase fluida. Desta forma, as equações de balanço de massa para as duas fases se tornam:

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

$$v_z \frac{\partial Y}{\partial z} = \frac{J(X, Y)}{\varepsilon} \quad (\text{fase fluida}) \quad 3.4$$

$$\frac{\partial X}{\partial t} = - \frac{J(X, Y) \rho}{(1 - \varepsilon) \rho_s} \quad (\text{fase sólida}) \quad 3.5$$

Os termos de transferência de massa interfacial são interpretados da seguinte forma:

$$J(X, Y) = k_{YA}(Y^* - Y) \quad \text{para } X > X_K \quad 3.6$$

$$J(X, Y) = k_{XA}X \left(1 - \frac{Y}{Y^*}\right) \quad \text{para } X \leq X_K \quad 3.7$$

$$k_{YA} = k_f a_0 \quad 3.8$$

$$k_{XA} = k_s a_0 \quad 3.9$$

onde:  $k_{YA}$  é o coeficiente de transferência de massa volumétrico na fase fluida;  $k_{XA}$  é o coeficiente de transferência de massa volumétrico da fase sólida;  $X_K$  é a concentração de soluto no interior das partículas;  $Y^*$  é a solubilidade do soluto na fase fluida;  $k_f$  é o coeficiente convectivo de transferência de massa na fase fluida;  $k_s$  é o coeficiente de transferência de massa do soluto na fase sólida;  $a_0$  é a área específica da partícula sólida. Se considerado que as partículas do leito são esféricas a área específica pode ser calculada pela Equação 3.10.

$$a_0 = \frac{6(1 - \varepsilon)}{d_p} \quad 3.10$$

onde:  $d_p$  é o diâmetro da partícula.

Sovová (1994) considerou que na entrada do extrator o solvente está livre do soluto e que o tamanho das partículas e a distribuição inicial de soluto são constantes. Uma hipótese usada pela autora é que parte do soluto está diretamente exposto para o solvente, por conta da etapa de preparo da amostra que consiste no rompimento das paredes celulares pelo processo de trituração. Desta forma, o soluto de fácil acesso estaria cobrindo toda a superfície das partículas e a outra parte do soluto estaria no interior das células intactas. Assim, usando estas considerações, o processo de SFE pode ser dividido em três etapas: a primeira é controlada pela convecção na fase fluida, com taxa constante de extração, onde o soluto de fácil acesso é removido; na segunda etapa tanto convecção e difusão são

importantes; e a terceira etapa, agora controlada pela difusão na fase sólida, onde o soluto restante se encontra no interior das células intactas. Baseado nestas informações, Sovová (1994) resolveu analiticamente as equações de balanço de massa para ambas as fases sólida e fluida, e representa as OECs pelas seguintes equações:

$$m_E(z = H_p, t) = Q_{CO_2} Y^* [1 - e^{-Z}] t \quad \text{para } t \leq t_{CER} \quad 3.11$$

$$m_E(z = H_p, t) = Q_{CO_2} Y^* [t - t_{CER} e^{(Z_W - Z)}] \quad \text{para } t_{CER} \leq t < t_{FER} \quad 3.12$$

$$m_E(z = H_p, t) = m_{SI} \left\{ X_0 - \frac{Y^*}{W} \ln \left[ 1 + \left[ e^{\left( \frac{W X_0}{Y^*} \right)} - 1 \right] e^{\left[ \frac{W Q_{CO_2}}{m_{SI}} (t_{CER} - t) \right]} \left( \frac{X_P}{X_0} \right) \right] \right\} \quad \text{para } t \geq t_{FER} \quad 3.13$$

onde:

$$Z = \frac{m_{SI} k_{YA} \rho}{Q_{CO_2} (1 - \varepsilon) \rho_S} \quad 3.14$$

$$W = \frac{m_{SI} k_{XA}}{Q_{CO_2} (1 - \varepsilon)} \quad 3.15$$

$$Z_W = \frac{Z Y^*}{W X_0} \ln \left\{ \frac{X_0 e^{\left[ \frac{W Q_{CO_2}}{m_{SI}} (t_{CER} - t) \right]} - X_k}{X_0 - X_k} \right\} \quad 3.16$$

$$t_{CER} = \frac{m_{SI} X_P}{Y^* Z Q_{CO_2}} \quad 3.17$$

$$t_{FER} = t_{CER} + \frac{m_{SI}}{W Q_{CO_2}} \ln \left[ \frac{X_k + X_P e^{\left( \frac{W X_0}{Y^*} \right)}}{X_0} \right] \quad 3.18$$

onde:  $m_E$  é a massa de extrato;  $H_p$  é o comprimento do leito de partículas;  $Q_{CO_2}$  é a vazão de solvente;  $t_{CER}$  é o período de taxa constante;  $t_{FER}$  é o período de taxa de taxa de extração decrescente;  $X_P$  é a concentração de soluto de fácil acesso;  $X_0$  é o rendimento global da SFE; e  $m_{SI}$  é a massa do material não extraível.

Uma grande vantagem deste modelo é a possibilidade de calcular os coeficientes de transferência de massa das fases fluida e sólida. Estes parâmetros são fundamentais quando se deseja obter mais informações acerca da cinética de extração, tal como simulações em condições não estudadas.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Muitos trabalhos têm usado este modelo para o ajuste de suas curvas de extrações obtendo resultados interessantes, dentre estes: Yener et al. (2005) que estudou a extração de óleo da semente de damasco; Martínez et al. (2007) ajustaram suas curvas de extração de óleo de raiz de vetiver e cravo; Huang et al. (2011) usaram o modelo, que se ajustou bem no processo de extração de Baizhu, para o cálculo do coeficiente de transferência de massa.

Este modelo foi revisado por Sovová (2005), que lhe adicionou algumas considerações. Nas equações de balanço de massa, a variação de concentração do soluto na fase fluida com o tempo não foi desprezada e houve uma mudança no termo de transferência de massa interfacial. A complexidade do modelo teve um aumento considerável.

#### 3.3.2.2 Outros modelos

Na literatura é possível encontrar uma série de outros modelos que descrevem o processo de extração supercrítico. Estes modelos, como dito anteriormente, levam em conta as considerações dos mecanismos envolvidos nos processos. Goto et al. (1996) basearam-se no mecanismo de encolhimento de núcleo para as suas simplificações dos balanços de massa. Essa consideração leva em conta que quando a concentração do soluto é maior que a solubilidade do solvente, existe uma fronteira nítida entre a parte externa e interna das partículas. O núcleo da parte interna diminui com o avanço da extração.

O modelo de Fiori et al. (2009) leva em conta tanto o processo de encolhimento de núcleo como também a definição de soluto livre através da relação de células rompidas e intactas.

Lucas et al. (2007) propuseram um simples modelo de dois parâmetros para processos de transferência de massa em SFE com matrizes sólidas. Os autores se basearam na etapa de equilíbrio e na transferência de massa do volume da fase fluida para a superfície do sólido. Para seus dados experimentais o modelo mostrou-se bastante versátil e com boa acurácia, embora sua complexidade elevada.

### 3.4 Correlações de Transferência de massa em SFE

Um parâmetro importante para predição das OECs é o coeficiente convectivo de transferência de massa. Um bom modelo que permita predizer com acurácia seu valor é importante para o desenvolvimento e simulação de processos. Para este cálculo, muitas vezes são propostas correlações com números adimensionais, e estas correlações dependem dos mecanismos considerados no processo de extração.

Entre as duas fases, sólida e fluida, uma solução saturada é formada e o gradiente de concentração entre a interface e o seio do fluido é a força motriz para transferência de massa. O soluto pode ser transferido para o fluido por três formas. Se uma pequena partícula de sólido está em fluido estagnado, a transferência de massa ocorrerá por difusão molecular. No entanto com o aumento desta partícula, a convecção natural se instala devido à diferença de densidade da mistura na interface e seio do fluido. A terceira forma de transferência de massa ocorre por convecção forçada (LIM et al., 1990).

Em geral a transferência de massa entre a fase sólida formada pelo leito fixo de partículas e o fluido supercrítico é representado por correlações de números adimensionais, tais como a Equação 3.19.

$$Sh = f(Re, Sc, Gr_m) \quad 3.19$$

onde:  $Sh$  é o número de Sherwood;  $Re$  é número de Reynolds;  $Sc$  é o número de Schmidt;  $Gr_m$  é o número de Grashof mássico. Estes números para um processo de SFE podem ser calculados pelas seguintes equações:

$$Sh = \frac{k_f d_P}{D_{AY}} \quad 3.20$$

$$Re = \frac{v d_P}{\varphi} \quad 3.21$$

$$Sc = \frac{\varphi}{D_{AY}} \quad 3.22$$

$$Gr_m = \frac{d_P^3 g \rho \Delta \rho}{\mu^2} \quad 3.23$$

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

onde:  $d_p$  é diâmetro da partícula sólida;  $v$  é a velocidade do solvente na fase fluida;  $\varphi$  é a viscosidade cinemática da fase fluida;  $g$  é a aceleração da gravidade;  $\Delta\rho$  é a diferença de densidade entre a mistura soluto-solvente e o solvente puro;  $\mu$  é a viscosidade dinâmica da fase fluida.

Segundo Lim et al. (1990), em processo onde a convecção natural é completamente dominante, pode-se desprezar o efeito do número de Reynolds e  $Sh$  seria definido como na Equação 3.24. Da mesma forma, se o processo for dominado pela convecção forçada, o número de Grashof mássico pode ser desprezado e  $Sh$  será descrito como a Equação 3.25. E no caso onde as duas convecções são importantes  $Sh$  é definido como na Equação 3.19.

$$Sh = f(Sc, Gr_m) \quad 3.24$$

$$Sh = f(Re, Sc) \quad 3.25$$

Para Knaf e Schünder (1987) a influência da solubilidade do soluto resulta em maior ou menor importância da convecção natural no processo de SFE. Os autores estudaram a extração de naftalina (substância bastante solúvel em dióxido de carbono) e a extração de cafeína (solubilidade cerca de cem vezes menor que a naftalina). Foi constatado que diferenças de densidades de apenas 5,4% na camada limite eram suficientes para aumentar consideravelmente o valor do número de Grashof, e conseqüentemente o efeito da convecção natural.

Lim et al. (1990) promoveram outro estudo com a naftalina em outras condições, e desta vez, as convecções natural e forçada foram levadas em conta. Ao final, os autores propuseram uma correlação mista para a transferência de massa:

$$\frac{Sh}{(ScGr_m)^{1/4}} = 0,1813 \left( \frac{Re^2 Sc^{1/3}}{Gr_m} \right)^{1/4} \left( Re^{1/2} Sc^{1/3} \right)^{3/4} \quad 3.26$$
$$+ 1,249 \left[ \left( \frac{Re^2 Sc^{1/3}}{Gr_m} \right)^{3/4} - 0,01649 \right]^{1/3}$$

Desde que a fração molar do soluto no solvente seja bem pequena, a viscosidade e a densidade do mesmo podem ser consideradas como a do composto puro (TAN; LIOU, 1989); e desta forma pode-se desconsiderar o efeito da convecção natural.

Segundo Mongkholkhajornsilp et al. (2005) uma correlação geral para os números adimensionais  $Sh$ ,  $Re$  e  $Sc$  pode ser obtida como descrita na Equação 3.27.

$$Sh = c_1 + c_2 Re^{c_3} Sc^{c_4} \quad 3.27$$

onde:  $c_1$ ,  $c_2$ ,  $c_3$  e  $c_4$  são os parâmetros do modelo

Shi *et al.* (2007), em seu estudo de extração com SFE de óleo de planta em leito fixo, propuseram uma correlação do adimensional número de Sherwood em função dos números de Reynolds e de Schmidt baseando-se na convecção forçada, como segue na Equação 3.28.

$$Sh = 0,422(Re^{0,580} Sc^{0,3074}) \text{ para } 10 < Re < 100 \quad 3.28$$

Mongkholkhajornsilp et al. (2005) estudaram a extração de Nimbin das sementes de neen indiano e usou as correlações de Wakao e Funazkri (1978) e Tan et al.(1988), constatando que para seus dados estas correlações mostraram ligeira sensibilidade do efeito de tamanho de partícula. Para tanto, os autores propuseram uma nova correlação presente na Equação 3.29.

$$Sh = 0,135(Re^{0,5} Sc^{0,33}) \text{ para } 0,1689 < Re < 1,2918 \text{ e } 6 < Sc < 25 \quad 3.29$$

Ferreira (1996) estudou a SFE de pimenta-do-reino e propôs uma correlação de  $Sh$ . Ela usou um modelo da literatura, que se ajustou bem ao seu processo. O modelo lhe permitiu, assim, calcular o coeficiente de transferência de massa experimental. E desta forma, observando que o efeito da convecção natural não poderia ser desprezado, o autor propôs uma correlação mista, como segue na Equação 3.30:

$$\frac{Sh}{(ScGr_m)^{1/4}} = 1,451 \left( \frac{Re}{Gr_m^{1/2}} \right)^{0,525} \quad 3.30$$

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

As correlações clássicas de Wakao e Funazkri (1978) e Tan et al. (1988), representadas pelas Equações 3.31 e 3.32, respectivamente, foram usadas por várias outras pesquisas obtendo boas predições:

$$Sh = 2 + 1,1Re^{0,6}Sc^{1/3} \text{ para } 3 < Re < 3000 \text{ e } 0,5 < Sc < 10000 \quad 3.31$$

$$Sh = 0,38Re^{0,83}Sc^{1/3} \text{ para } 2 < Re < 40 \text{ e } 2 < Sc < 20 \quad 3.32$$

A Equação 3.31 leva em conta uma convecção mista, embora não apresente o número de Grashof. Para isso o número “2” da equação seria para corrigir esse efeito da convecção natural. Já a Equação 3.32 leva em conta apenas a convecção forçada.

Assim, estas inúmeras correlações mencionadas são normalmente limitadas aos seus sistemas estudados. E para o caso específico pimenta vermelha-CO<sub>2</sub> supercrítico não se tem ainda nenhuma correlação disponível na literatura, sendo este o objetivo geral do presente trabalho.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

A Figura 4.1 ilustra as etapas realizadas do projeto que foi conduzido no laboratório de tecnologia supercrítica: extração, fracionamento e identificação de extratos vegetais (LASEFI/DEA/FEA/UNICAMP).

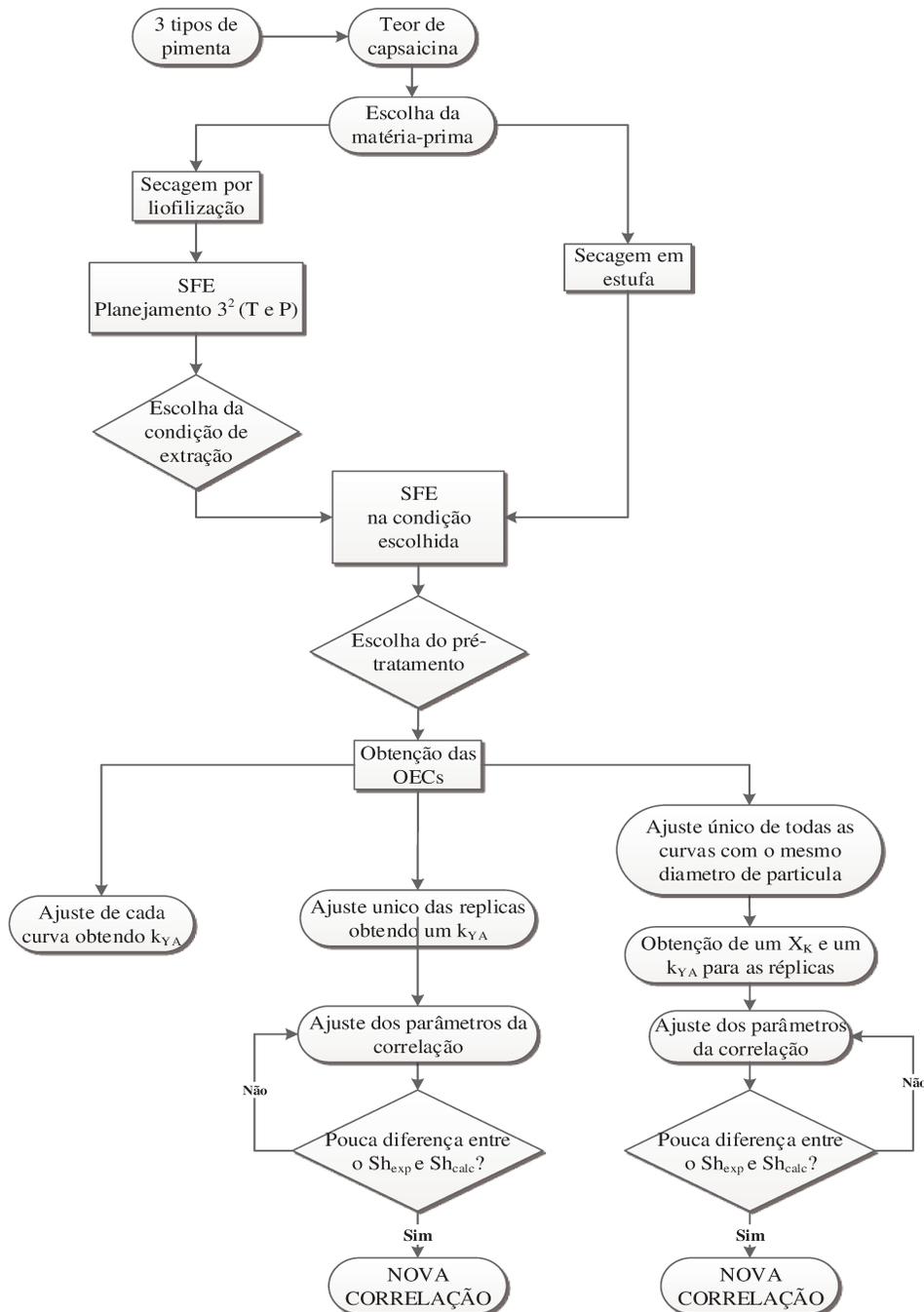


Figura 4.1– Esquema das atividades realizadas no projeto.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Seleção da espécie de pimenta

A matéria-prima utilizada foi selecionada entre três espécies de pimenta: pimenta malagueta (*Capsicum frutescens*), pimenta de cheiro (*Capsicum chinense*) e pimenta dedo de moça (*Capsicum baccatum*). Aproximadamente 4 kg de cada uma das espécies de pimenta cultivadas no estado da Bahia foram compradas no CEASA-Campinas no mês de julho de 2011. Os frutos foram selecionados quanto à integridade física e estocados em freezers comerciais (Metalfrio Solutions S.A., São Paulo – SP).

#### 4.1.1 Extração de capsaicinóides

Para a extração dos capsaicinóides, foi pesada uma certa quantidade de massa de amostra em função da sua origem (1g para amostras frescas, 0,5 g para amostras secas e 0,1 g para o extrato). A amostra pesada foi misturada com 25 mL com metanol. A solução foi submetida a um banho de ultrassom (Unique, modelo maxiclean 1400, Campinas – SP) por 15 min a 50 °C de acordo com a metodologia proposta por Barbero *et al.* (2008).

#### 4.1.2 Determinação do teor de capsaicinóides

Para da separação dos capsaicinóides por cromatografia, o extrato obtido na etapa de extração foi transferido para um balão volumétrico e o volume completado até 25 mL com metanol. Foi realizada uma diluição (1/3 V/V) da amostra em uma solução contendo água destilada e metanol (50/50 v/v), uma alíquota de 1,5 mL foi filtrada em um filtro de porosidade de 0,22 µm. Depois de filtrada, esta solução foi injetada em um Cromatógrafo Líquido de Ultra Eficiência (ACQUITY Ultra Performance LC, Waters TM) equipado com uma bomba binária, desgasificador e detector de fotodiodo (PDA), coluna C18 (100 x 3 mm, 1,9 µm) (Hypersil GOLD Thermo Scientific). A fase móvel consistiu em 57 % acetonitrila (JT Baker grau cromatográfico), 43 % de água ultra pura (18,2 MΩ.cm, Direct Q-UV - Millipore) com vazão de 0,5 mL min<sup>-1</sup>. As corridas foram realizadas de forma isocrática, com intervalos de 3 min. A identificação foi feita por comparação de tempo de retenção, espectro de absorção UV-VIS e co-cromatografia com padrão de capsaicina (Cayman Chemical, USA. Pureza > 95%). Todas as análises foram realizadas no Laboratório de Análise de Alimentos do Departamento de Ciências de Alimentos (DCA/FEA/UNICAMP).

#### 4.1.3 Escolha da espécie de pimenta e pré-tratamento

Com os resultados obtidos da análise da Seção 4.1.2 foi selecionada a espécie que apresentou o maior teor de capsaicinoides, em  $\mu\text{g}$  de capsaicinoides/g fruto fresco. A espécie selecionada foi codificada como **lote 1** e destinada para as extrações do planejamento experimental visando à determinação da melhor condição de extração em termos de rendimento global e teor de capsaicinoides.

Para os experimentos cinéticos foram adquiridos cerca de 70 kg da espécie escolhida, e a mesma foi codificada como **lote 2**. A matéria-prima, que foi cultivada no estado da Bahia, foi comprada no CEASA-Campinas no mês de fevereiro de 2012. Assim como no lote 1, os frutos foram escolhidos quanto à integridade física e estocados em freezers comerciais (Metalfrio Solutions S.A., São Paulo – SP).

A matéria-prima do lote 1 foi subdividida em duas partes iguais. Cada parte foi submetida a um tipo de secagem: em estufa de circulação de ar forçado (Fanem, modelo 320 SE, São Paulo) durante 20 horas à temperatura de  $65 \pm 2$  °C; e liofilização em liofilizador de bancada (L101-LioTop/LIOBRÁS) com o tempo de 72 horas. Após a secagem, as amostras foram moídas em moinho de facas (Marconi, modelo MA340, Piracicaba, SP) com objetivo de homogeneizá-las e diminuir a resistência à transferência de massa durante as etapas posteriores de extração. As amostras secas e moídas foram armazenadas em freezer comercial (Metalfrio Solutions S.A., São Paulo – SP) e codificadas como **lote 1-E** (seca em estufa) e **lote 1-L** (liofilizada).

A amostra do lote 2 foi submetida a secagem em estufa com circulação de ar forçado durante 20 horas à temperatura de  $68 \pm 2$  °C. Após a secagem, a amostra foi moída em moinho de facas (Marconi, modelo MA340, Piracicaba, SP) com o objetivo de diminuir a resistência à transferência de massa durante as etapas de extração e também, gerar diferentes tamanhos de partículas, que foram usados como parâmetros de estudo para o presente trabalho. A amostra seca e moída foi armazenada em freezer comercial (Metalfrio Solutions S.A., São Paulo – SP).

#### 4. MATERIAIS E MÉTODOS

##### 4.2 Extração Soxhlet

A fim de comparar a extração supercrítica a uma extração convencional usando solvente orgânico, as amostras secas e moídas do lote 1-L foram submetidas à técnica de extração Soxhlet (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2005), cujo esquema de funcionamento pode ser visto na Figura 4.2.

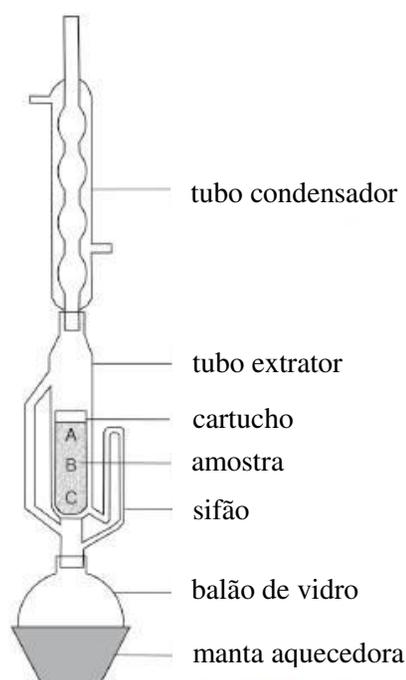


Figura 4.2 Extração soxhlet.

Logo, para a extração Soxhlet, cerca de 5 g de amostra foram pesadas em um cartucho de papel filtro. O cartucho foi inserido dentro de um extrator Soxhlet e a extração foi realizada com 150 mL do solvente hexano, durante 6 horas a 63°C. O extrato foi recolhido e o solvente foi evaporado sob vácuo. Para cada amostra, o procedimento foi realizado em duplicatas.

Os extratos obtidos das amostras de lote 1-L foram analisados quanto ao teor de capsaicinoides conforme a Seção 4.1.2.

### 4.3 Determinação da umidade

As umidades das amostras dos lotes 1-E, 1-L e 2 foram determinadas por secagem direta em estufa a 105°C (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2005). Assim, cerca de 4 g de cada amostra foram pesados e colocados em cadinhos de porcelana e levados à estufa (Fanem, modelo 320 SE, São Paulo) a 105°C por 24 horas. Após este período os cadinhos com as amostras secas foram colocados em dessecadores para que fossem resfriados até a temperatura ambiente. As massas de amostras que permaneceram nos cadinhos foram determinadas e o percentual de umidade foi determinado.

### 4.4 Separação por tamanho de partícula

#### 4.4.1 Lote 1

As amostras do lote1 (1-E e 1-L) foram colocadas em um sistema de vibratório (Bertel, modelo 1868, Caieiras, SP) de peneiras (série Tyler, Wheeling, EUA) com aberturas sequenciais de 12, 16, 24, 32, 48 e 80 mesh com o objetivo de calcular o diâmetro médio de partícula.

Cerca de 50 g da amostra foram colocadas no alto da sequência de peneiras, ou seja, na peneira de maior abertura (12 mesh), e o sistema foi posto em vibração por 15 minutos. As frações retidas em cada peneira foram pesadas e anotadas. O procedimento foi realizado em triplicata para cada sub-lote.

#### 4.4.2 Lote 2

Parte da matéria-prima do lote 2 foi subdividida usando o sistema vibratório de peneiras com o objetivo de obter sub-lotes com diferentes tamanhos de partículas, conforme pode ser ilustrado na Figura 4.3.

#### 4.MATERIAIS E MÉTODOS

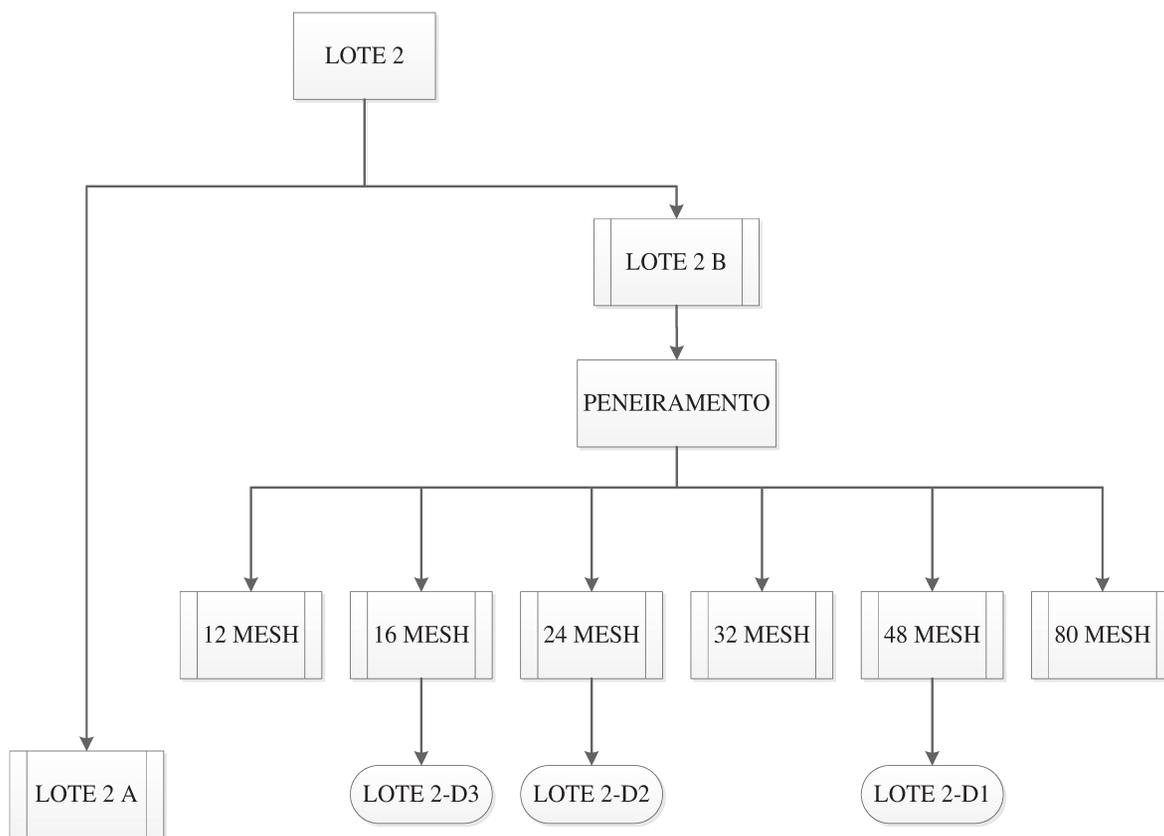


Figura 4.3 Subdivisão do lote 2.

Desta forma, o lote 2 foi subdividido, resultando em quatro sub-lotes:

- Lote 2-A: formado pela matéria-prima seca e moída que não passou pelo peneiramento. É o sub-lote que contém a distribuição original de tamanho de partícula;
- Lote 2-D1: formado pela fração da matéria-prima que ficou retida na peneira de abertura 48 mesh. É o sub-lote com o menor tamanho de partícula;
- Lote 2-D2: formado pela fração de matéria-prima que ficou retida na peneira de abertura 24 mesh. É o sub-lote com tamanho intermediário de partícula;
- Lote 2-D3: formado pela fração de matéria-prima que ficou retida na peneira de abertura 16 mesh. É o sub-lote com o maior tamanho de partícula.

Para o cálculo do diâmetro médio de partículas do lote 2-A, o mesmo procedimento realizado para o lote 1 descrito na Seção 4.4.1 foi adotado.

#### 4.5 Caracterização do leito de partículas

Foi realizada a caracterização do leito de partículas para as amostras que foram submetidas à extração supercrítica. As seguintes análises foram determinadas para tal caracterização:

##### 4.5.1 Determinação do diâmetro médio de partículas

###### 4.5.1.1 Lotes 1-E, 1-L e 2-A

A determinação do diâmetro médio de partículas foi obtida usando os resultados da etapa de peneiramento no cálculo proposto por ASAE (1998) conforme a Equação 4.1:

$$d_s = \log_{10}^{-1} \left[ \frac{\sum (m_i (\log_{10}(d_i * d_{i+1})^{0.5}))}{\sum m_i} \right] \quad 4.1$$

onde:  $d_s$  é diâmetro médio geométrico das partículas (mm);  $m_i$  é a massa de amostra retida na peneira  $i$ ;  $d_i$  é o diâmetro médio da abertura da peneira  $i$  (mm);  $d_{i+1}$  é diâmetro médio da abertura da peneira  $i + 1$  (mm).

###### 4.5.1.2 Lotes 2-D1, 2-D2 e 2-D3

Para os lotes divididos por tamanhos de partículas diferentes, o diâmetro médio foi calculado pela segundo a Equação 4.2

$$\bar{d}_{s_i} = \frac{\bar{d}_i + \bar{d}_{i-1}}{2} \quad 4.2$$

onde:  $\bar{d}_{s_i}$  é o diâmetro médio da partícula retida na peneira  $i$ ;  $\bar{d}_{i-1}$  é o diâmetro médio da peneira imediatamente acima da peneira  $i$ .

Vale ressaltar que a Equação 4.2 é a média aritmética entre abertura da peneira pela qual a partícula passou e aquela onde a partícula ficou retida. Logo, o resultado desta equação forneceu uma aproximação do real valor do diâmetro médio das partículas dos sub-lotes.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.5.2 Determinação da massa específica aparente ( $\rho_a$ )

A massa específica aparente ( $\rho_a$ ) do leito de partículas formado foi obtida pela relação entre a massa de amostra utilizada nas extrações e pelo volume do leito, incluindo assim apenas os poros do leito e não os poros do interior das partículas.

### 4.5.3 Determinação da massa específica real ( $\rho_r$ )

A determinação da massa específica real ( $\rho_r$ ) foi realizada pelo método de picnometria com gás hélio na Central Analítica da Unicamp. O equipamento utilizado foi o Picnômetro automático Quantachrome Ultrapyc 1200e.

### 4.5.4 Determinação da massa específica ( $\rho_s$ ) e da viscosidade ( $\mu$ ) do solvente supercrítico

Os valores da massa específica e da viscosidade do CO<sub>2</sub> supercrítico em função da pressão e temperatura foram obtidos na consulta do banco de dados do *web book* NIST (2012).

### 4.5.5 Porosidade do leito ( $\varepsilon$ ):

A porosidade do leito de extração foi determinada através da massa específica real e aparente das amostras, incluindo os poros do leito e do interior das partículas, utilizando a Equação 4.3:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_a}{\rho_r} \quad 4.3$$

## 4.6 Equipamentos de SFE

Nesta Seção serão apresentados os equipamentos de extração supercrítica utilizados durante a realização deste trabalho.

Foram utilizadas duas unidades de extração supercrítica: unidade Spe-ed; e unidade piloto. As Figuras 4.4 e 4.5 representam as imagens destas unidades e a Tabela 4.1 apresenta as características de suas de extração.



Figura 4.4 – Unidade de extração Spe-ed.



Figura 4.5 – Unidade piloto.

#### 4.MATERIAIS E MÉTODOS

Tabela 4.1 – Características das colunas de extração de cada unidade.

Unidade	$d_L$ (cm)	H (cm)	H/ $d_L$	$V_c$ (cm <sup>3</sup> )
Spe-ed	2	2,08	1,04	6,53
	3,03	7,54	2,49	54,37
	3,03	12,91	4,26	93,09
	5,42	12,54	2,31	289,33
Piloto	10,34	61,4	5,94	5155,84

$d_L$  – diâmetro do leito de extração;  $H$  – comprimento total da coluna de extração;  $V_c$  – Volume total da coluna de extração.

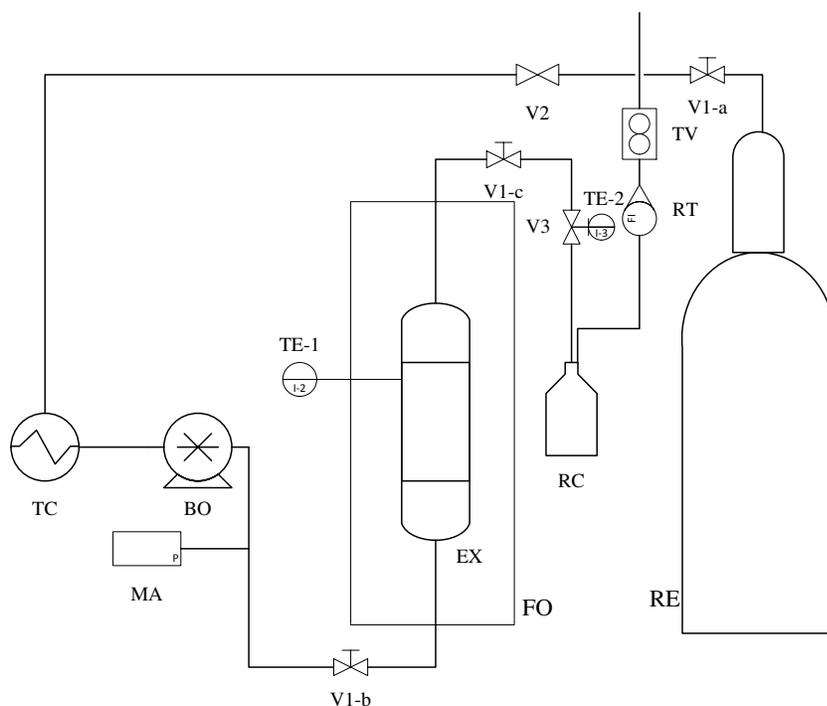
Como apresentado na Figura 4.4 e na Tabela 4.1, a unidade Spe-ed dispõe da possibilidade de uso de diferentes volumes de leitos de extração. Esta característica da unidade permitiu a inclusão de mais um parâmetro do estudo das cinéticas de extração.

##### 4.6.1 Unidade Spe-ed

Para as etapas do planejamento experimental e construção das cinéticas para modelagem matemática a unidade Spe-ed (Applied Separations, modelo 7071, Allentown, EUA) foi utilizada. Esta unidade opera com pressões até 67 MPa e temperatura até 513 K. A Figura 4.6 apresenta o diagrama esquemático de processo da unidade.

O CO<sub>2</sub> com 99,0 % de pureza (White Martin, Campinas, SP) estocado no reservatório RE é resfriado a 263 K no banho ultratermostatizado TC (Marconi, modelo MA184, Piracicaba, SP) que opera com etileno glicol. Desta forma, o CO<sub>2</sub> é liquefeito na entrada da bomba pneumática BO, evitando a cavitação da mesma. Esta última, por sua vez, comprime o solvente até a pressão de extração. O estado de supercrítico é atingido por troca térmica logo após o líquido comprimido entrar no forno elétrico FO, que está aquecido na temperatura determinada. A temperatura do processo é monitorada pelo termopar TE-1 que se encontra em contato com a parede externa do leito de extração EX. Considera-se que a temperatura indicada seja a mesma do leito de partículas, uma vez que o extrator é feito de aço inox, que possui alta condutividade térmica. O solvente escoava através do leito de extração e a vazão é controlada pela válvula micrométrica V3, que se encontra fora do forno na saída da linha. Esta válvula possui um aquecimento elétrico monitorado pelo termopar TE-2 com o objetivo de diminuir os efeitos da expansão Joule-Thomson.

Após passar pela válvula micrométrica o solvente é despressurizado automaticamente até a pressão ambiente e o soluto é precipitado no recipiente de coleta RC de 100 mL. O CO<sub>2</sub>, agora gás novamente, passa pelo rotâmetro RT, que permite acompanhar a vazão do solvente no processo. Antes de ser liberado para o meio-ambiente o CO<sub>2</sub> atravessa o totalizador de vazão (LAO, modelo G 0,6±0,001m<sup>3</sup>, São Paulo, SP) que permite medir o volume total de solvente usado no processo.



BO	bomba de CO <sub>2</sub>	TE	termopar
EX	leito de extração	TC	trocador de calor
FO	forno de aquecimento	TV	totalizador de vazão
MA	manômetro	V1	válvula de bloqueio
RC	recipiente de coleta	V2	válvula de retenção
RE	reservatório de CO <sub>2</sub>	V3	válvula micrométrica
RT	rotâmetro		

Figura 4.6 – Diagrama de processo da unidade Spe-ed.

#### 4.6.1.1 Empacotamento do leito de extração

Durante a realização do trabalho foram utilizados quatro colunas de extração em função de seus volumes: o leito de 6,53 cm<sup>3</sup> (Thar Technologies, Pittsburgh, EUA); o leito

#### 4.MATERIAIS E MÉTODOS

de 54,37 cm<sup>3</sup> (Unique, Campinas, SP); o leito de 93,09 cm<sup>3</sup> (Unique, Campinas, SP); e o leito de 289,33 cm<sup>3</sup> (Thar Technologies, CL 1373, Pittsburgh, EUA).

O empacotamento do leito é uma etapa muito importante no processo de extração. Uma compactação muito severa pode causar aparecimento de caminhos preferenciais do solvente, alterando a real conformação da cinética de extração. Para evitar isso, buscou-se padronizar o máximo a maneira como o leito foi empacotado, independentemente do volume do mesmo.

Para cada extração, na entrada de solvente foi colocada uma camada de lã de vidro. Posteriormente, a massa de amostra foi depositada no interior do leito. Uma haste metálica com diâmetro ligeiramente menor àquela do leito foi utilizada para acomodar a amostra dentro da coluna. Na saída do fluído, foi colocada uma camada de lã de vidro para evitar que pequenas partículas sólidas entrassem na linha. A Figura 4.7 ilustra o modelo de leito de partículas usada no presente trabalho.

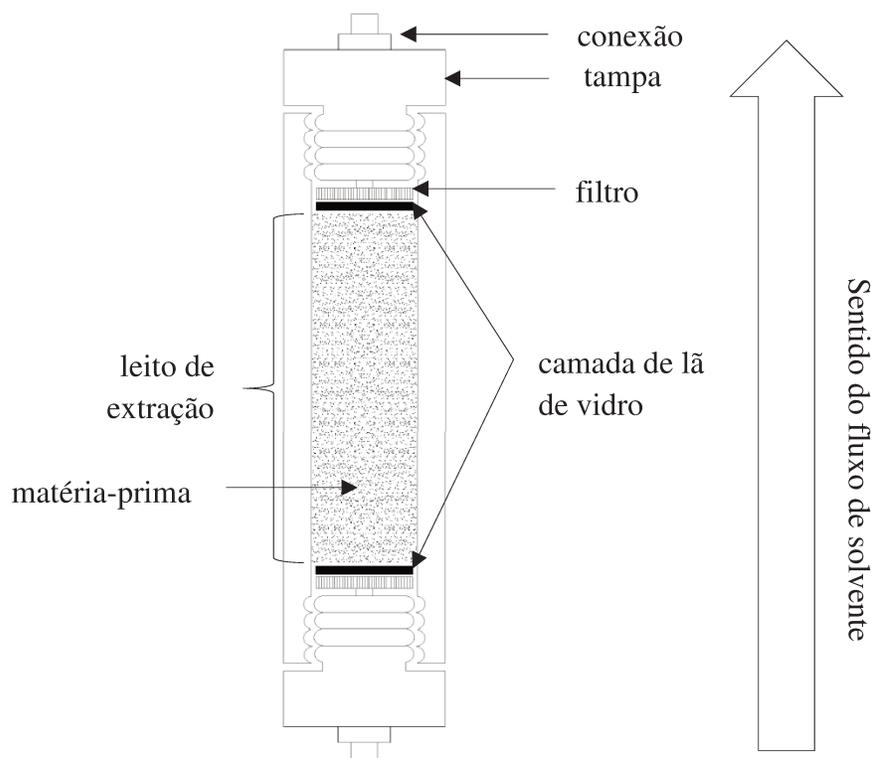


Figura 4.7 – Leito empacotado de partículas.

Vale ressaltar que, quando se desejou diminuir o volume do leito, esferas de vidro foram depositadas na entrada da coluna.

#### 4.6.1.2 Procedimento operacional da unidade Spe-ed

Nesta Seção está descrito o procedimento operacional padrão de uso da unidade Spe-ed para um processo de extração supercrítica:

1. Verificar que todas as válvulas estão fechadas;
2. Ligar o banho ultratermostatizado TC e aguardar que alcance a temperatura de 263K;
3. Ligar o forno FO e a bomba BO;
4. Conectar o leito de extração devidamente empacotado como mencionado na Seção 4.6.1.1 dentro do forno FO;
5. Programar a temperatura do forno FO conforme a temperatura do ensaio;
6. Programar a temperatura da válvula micrométrica V3 (geralmente entre 110 e 130 °C);
7. Aguardar a estabilização das temperaturas programadas;
8. Conectar o recipiente de coleta RC na linha;
9. Abrir as válvulas V1-a e V2, permitindo a passagem do CO<sub>2</sub>;
10. Ajustar a pressão de operação na bomba BO acompanhando no manômetro MA;
11. Abrir a válvula V1-b e aguardar a pressurização do sistema até a pressão estabelecida;
12. Abrir a válvula V1-c;
13. Abrir devagar a válvula V3 controlando a vazão no rotâmetro RT
14. Acompanhar a extração até o tempo que foi determinado ou até o consumo determinado de solvente;
15. Após o fim, fechar a válvula V1-b e despressurizar a bomba BO até a pressão do cilindro de CO<sub>2</sub> RE;
16. Aguardar a despressurização do leito de extração;
17. Desconectar o leito de extração EX da linha;

#### 4.MATERIAIS E MÉTODOS

18. Promover a limpeza da linha entre EX e RC com etanol, para recuperar traços de extratos retidos;
19. Usar o rota-evaporador (Heildoph Instruments modelo Laborota 4001, Viertrieb, Alemanha) para retirada do etanol e recuperação do extrato.

##### 4.6.2 Unidade Piloto

A unidade Piloto (Thar Technologies, modelo SFE-2XLF-2-FMC, Pittsburgh, PA) com a coluna de extração de 5153 cm<sup>3</sup> foi usada no experimento cinético de aumento de escala. Este equipamento possui uma válvula back-pressure para controlar a pressão e uma bomba para pressurizar o sistema e conduzir o solvente líquido através do leito de extração. Este último é envolvido por uma manta aquecedora, mantendo a temperatura constante no valor estabelecido. Imediatamente antes do leito de extração, há um trocador de calor para assegurar que o solvente atingiu a temperatura desejada, e por consequência o estado supercrítico. A vazão de solvente é regulada pela bomba, que é controlada por um *software*. Um conjunto de três separadores conectados em série é usado para separar o extrato do CO<sub>2</sub>. Durante os experimentos, o primeiro separador operou a 8 MPa e 313 K, o segundo a 5 MPa e 303 K e o último a 3 MPa e 303 K. A Figura 4.8 apresenta o diagrama esquemático da unidade piloto.

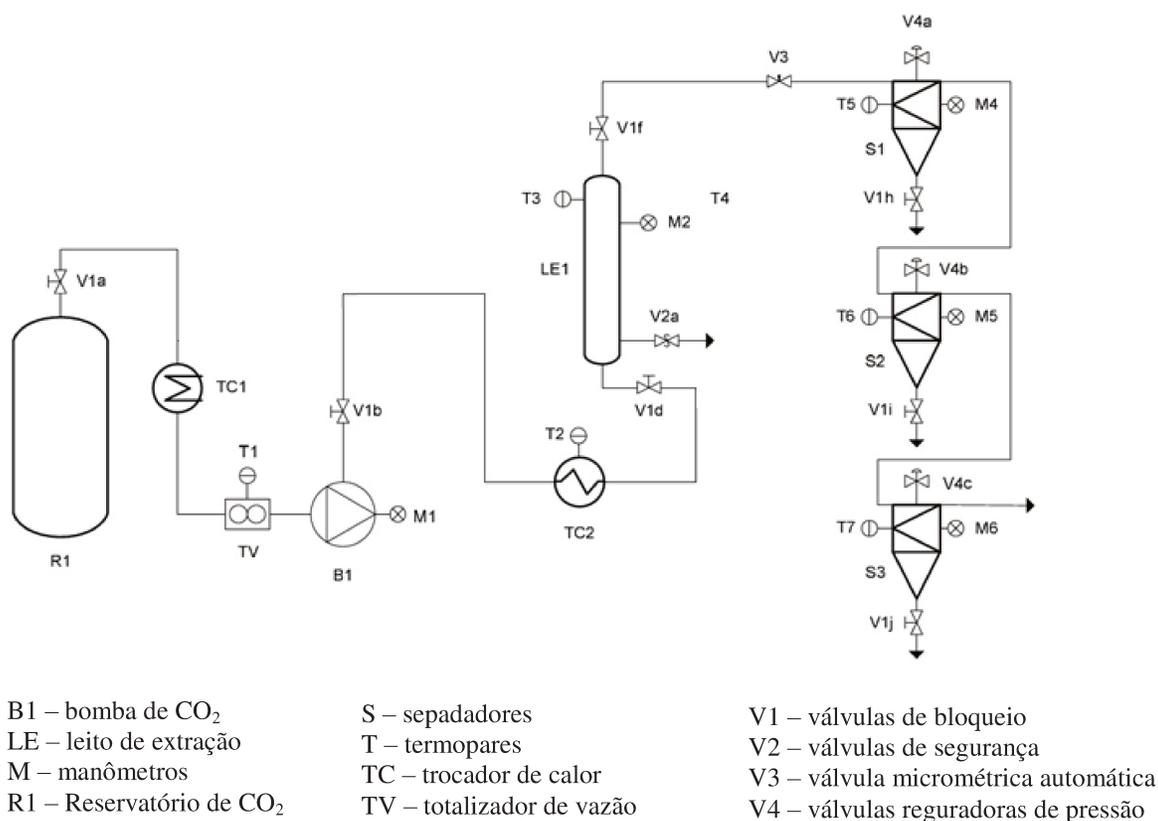


Figura 4.8 – Diagrama de processo usado na unidade Piloto. Adaptado de Prado (2010).

O CO<sub>2</sub> com 99,0 % de pureza (White Martin, Campinas, SP) estocado no reservatório R1 é resfriado a 270 K no trocador de calor TC1, que opera com um banho de etileno glicol e água (Thermo Electron Corporation, modelo NESLAB RTE10, Newington, EUA). Em seguida ele passa pelo medidor de vazão TV (Siemens, modelo Sitrans F C Mass 6000, Munique, Alemanha) e atinge a pressão e vazão de processo na bomba B1. O estado supercrítico é atingido no trocador de calor TC2, que aquece o solvente até a temperatura de processo. Assim, o CO<sub>2</sub> supercrítico entra no leito de extração LE1, também aquecido à temperatura de processo. Dentro da coluna de extração o solvente entra em contato com a matéria-prima empacotada em uma célula de *nylon* de mesmas dimensões do extrator. A mistura solvente + soluto passa pelos separadores tipo ciclone (S1, S2 e S3) que estão ligados em série e que se encontram em diferentes pressões e temperaturas de operação. Este conjunto de separadores permite a obtenção fracionada do extrato e também reduzem o efeito de expansão isentálpica da mistura. Todo o sistema de controle de pressão, vazão e temperatura é automatizado, com exceção das válvulas V1, V2 e V4. A

#### 4.MATERIAIS E MÉTODOS

válvula V3 funciona de forma automática como uma *back-pressure*, controlando a pressão do sistema. Os manômetros (M) e termopares (T) fornecem as informações de pressão e temperatura do sistema, respectivamente. As temperaturas de operação, vazão e a pressão do sistema são fornecidas pelo usuário ao *software*, que por sua vez garante que estes valores foram atingidos e controlados. O trocador de calor TC1 é controlado diretamente pelo usuário.

##### 4.6.2.1 Procedimento operacional da unidade Piloto

Segue a abaixo o procedimento operacional da unidade proposto por Prado (2010):

1. Conectar o cabo USB de comunicação entre os equipamentos e o computador;
2. Ligar o banho de resfriamento do CO<sub>2</sub> TC1 a 270 K;
3. Inserir a célula de extração previamente empacotada com a matéria-prima no interior do extrator LE1. Em caso de empacotamento parcial, esferas de vidro são usadas para completar o volume;
4. Certificar que as válvulas V1a, V1b, V1d e V1f estejam abertas e as demais válvulas fechadas;
5. Lançar no computador o programa de controle de processo;
6. Inserir os valores de processo: vazão da bomba B1; temperatura no LE1; temperatura no TC2; temperaturas de S1, S2 e S3; pressão do sistema;
7. Iniciar o processo de pressurização do sistema pelo *Software*;
8. Aguardar a estabilização do sistema e iniciar a extração;
9. Aguardar a abertura automática da válvula V3 que libera o fluxo para S1;
10. Regular, usando a válvula V4a, a pressão em S1 de forma que esta seja menor que a pressão do extrator;
11. Regular, usando a válvula V4b, a pressão em S2 de forma que esta seja menor que a pressão em S1;
12. Regular, usando a válvula V4c, a pressão em S3 de forma que esta seja menor que a pressão em S2;
13. Aguardar o fim ou a parada programada do processo e despressurizar os separadores usando o conjunto de válvulas V4;

14. Abrir as válvulas V1h, V1i e V1j e coletar o extrato. Caso haja extrato nas paredes dos separadores, lavar os mesmos com etanol. Evaporar o etanol e recuperar o extrato;
15. Desligar o sistema;
16. Realizar a limpeza do equipamento com etanol.

#### 4.7 Planejamento experimental

Esta Seção compreende a etapa do trabalho onde se procurou obter a melhor condição de extração, em termos de temperatura e pressão. Os critérios para a escolha foram rendimento global da extração e teor de capsaicina dos extratos obtidos. Para isso foi realizado um planejamento experimental com três níveis e duas variáveis, ou seja, um fatorial completo  $3^2$ , totalizando 9 (nove) experimentos, conforme exposto na Tabela 4.2. Para cada condição foi realizada uma duplicata a fim de garantir sua reprodutibilidade.

Tabela 4.2 - Planejamento fatorial completo  $3^2$ , com as variáveis pressão (P) e temperatura (T), variando em três níveis.

Experimento	Variável codificada P	Variável codificada T	Variável real P (MPa)	Variável real T (K)
1	-1	-1	15	313
2	-1	0	15	323
3	-1	+1	15	333
4	0	-1	25	313
5	0	0	25	323
6	0	+1	25	333
7	+1	-1	35	313
8	+1	0	35	323
9	+1	+1	35	333

Para a realização das extrações do planejamento o lote 1-L foi utilizado.

##### 4.7.1 Determinação do tempo de extração

Antes de começar as extrações do planejamento faltava determinar o tempo de extração que garantiria que praticamente todo extrato fosse obtido. Para isso foi realizada uma cinética de exaustão na condição mais “branda” em termos de consumo de energia (15 MPa e 313 K).

#### 4.MATERIAIS E MÉTODOS

Logo, cerca de 4,31 g da amostra do lote 1-L foram empacotados na coluna de extração de 6,53 cm<sup>3</sup> da unidade Spe-ed. O procedimento de extração relatado na Seção 4.6.1.2 foi usado, porém, como se trata de um experimento de cinética de extração, em vez de apenas um frasco de vidro (etapa 14 em diante), vários frascos foram usados na coleta dos extratos. Em intervalos de 5, 10, 20, 30 ou 60 minutos o frasco de coleta era trocado, e o extrato pesado, de forma a determinar a massa de oleorresina obtida em função do tempo de experimento. A vazão de CO<sub>2</sub> usada foi de 1,68 x 10<sup>-4</sup> kg/s. O experimento durou até o momento em que se considerou que o leito foi exaurido atingindo uma relação massa de solvente por massa de matéria-prima (S/F) no valor de 701,62. Assim, o tempo de extração para os ensaios do planejamento foi determinado.

##### 4.7.2 Extrações do planejamento experimental

Com o tempo determinado na cinética de exaustão descrita na Seção anterior as SFE do planejamento foram realizadas. Utilizou-se o leito de extração de 6,53 cm<sup>3</sup> e a unidade Spe-ed. Desta forma, cerca de 4,31 ± 0,07 g da amostra do lote 1-L foram utilizadas em cada extração. A vazão de solvente foi de 1,68 x 10<sup>-4</sup> kg/s. Os procedimentos de empacotamento do leito e de extração foram realizados conforme descrito nas Seções 4.6.1.1 e 4.6.1.2, respectivamente. A massa de extrato ( $m_E$ ) de cada ensaio foi determinada em balança analítica (Sartorius, Modelo A200S, Gottingen, Alemanha) e armazenada em freezer comercial.

O rendimento global ( $X_0$ ) da extração foi calculado pela razão entre a massa de extrato ( $m_E$ ) obtida e a massa de amostra seca ( $F$ ) utilizada para formar o leito, conforme a Equação 4.4.

$$X_0 = \frac{m_E}{F} * 100 \quad 4.4$$

##### 4.7.3 Análise dos extratos

Os extratos obtidos de cada ensaio do planejamento foram quantificados quanto aos seus teores de capsaicinoides utilizando a análise da Seção 4.1.2.

#### 4.7.4 Análise estatística dos resultados

As variáveis resposta do planejamento (rendimento global e teor de capsaicinoides) foram submetidas à análise de variância (ANOVA) utilizando o software Statistica 6.0 e os efeitos dos parâmetros pressão e temperatura foram determinados a um nível de significância de 5 %.

#### 4.7.5 Escolha da condição de extração

A condição de pressão e temperatura para os estudos das cinéticas de extração foi escolhida levando em conta os resultados de rendimento global e teor de capsaicinoides dos extratos obtidos em cada ensaio do planejamento experimental.

#### 4.7.6 Validação da condição escolhida

A fim de validar a escolha da condição, realizou-se mais uma extração de obtenção de rendimento global nesta condição. Os outros parâmetros da extração foram mantidos constantes nos valores usados no planejamento na Seção 4.7.2. O  $X_0$  foi calculado e o teor de capsaicinoides foi quantificado.

#### 4.7.7 Comparação entre os pré-tratamentos

A amostra do lote 1-E foi submetida à extração supercrítica na condição escolhida na Seção 4.6.5. Os outros parâmetros da extração foram mantidos constantes nos valores do planejamento na Seção 4.7.2. O  $X_0$  foi calculado e o teor de capsaicinoides foi quantificado. Em seguida foram realizadas cinéticas de extração com os lotes 1-L e 1-E. O objetivo foi de avaliar um possível efeito do pré-tratamento no resultado da SFE.

### 4.8 Cinéticas de extração

Com a escolha das condições de pressão e temperatura foram realizadas, na unidade Spe-ed, cinéticas de extração variando outros três parâmetros do processo: tamanho de partícula ( $D_i$ ); vazão de  $\text{CO}_2$  ( $Q_i$ ); e volume do leito ( $V_i$ ). Foram utilizados três níveis para cada um destes parâmetros. Os diâmetros  $D_1$ ,  $D_2$  e  $D_3$  são os mesmos dos lotes 2-D1, 2-D2 e 2-D3, respectivamente. Assim,  $D_1$  é igual a 0,44 mm,  $D_2$  é igual 0,95 mm e  $D_3$  igual a 1,42 mm. As vazões de  $\text{CO}_2$   $Q_1$ ,  $Q_2$  e  $Q_3$  utilizadas foram respectivamente:  $(1,70 \pm$

#### 4.MATERIAIS E MÉTODOS

$0,04 \cdot 10^{-4}$  kg/s;  $(2,85 \pm 0,06) \cdot 10^{-4}$  kg/s;  $(4,02 \pm 0,09) \cdot 10^{-4}$  kg/s. Os volumes de leite  $V_1$ ,  $V_2$  e  $V_3$  utilizados foram aqueles referentes aos leitos de extração da unidade Spe-ed. Desta forma  $V_1$  é o leito de  $54,37 \text{ cm}^3$  (Unique, Campinas, SP),  $V_2$  é o leito de  $93,09 \text{ cm}^3$  (Unique, Campinas, SP) e  $V_3$  é o leito de  $289,33 \text{ cm}^3$  (Thar Technologies, CL 1373, Pittsburgh, EUA).

Foram realizadas cinéticas em todas as combinações de condições dos três parâmetros avaliados, ou seja, 27 ao total. A reprodutibilidade foi garantida com a realização das réplicas. Para facilitar a identificação da condição usou-se a seguinte codificação:  $Q_i D_j V_k A/B$ , onde A e B indicam a repetição. Por exemplo, a condição  $Q_2 D_1 V_3 A$  indica a cinética de extração realizada na vazão de  $2,85 \times 10^{-4}$  kg/s, com o diâmetro do lote 2-D1 e o volume de extração de  $289,33 \text{ cm}^3$ . A replica desta condição é codificada como  $Q_2 D_1 V_3 B$ . A tabela 4.3 apresenta todas as condições de extração das cinéticas realizadas.

Tabela 4.3 – Condições das cinéticas de extração supercrítica de pimenta *Capsicum frutescens* lote 2 a 15MPa e 313 K.

Cinética	Condição	Vazão (kg/s)	Diâmetro (mm)	Volume do leito (cm <sup>3</sup> )	Repetição
1	Q <sub>1</sub> D <sub>1</sub> V <sub>3</sub>	1,07.10 <sup>-4</sup>	0,44	289,33	A e B
2	Q <sub>3</sub> D <sub>3</sub> V <sub>1</sub>	4,02.10 <sup>-4</sup>	1,42	54,37	A e B
3	Q <sub>3</sub> D <sub>1</sub> V <sub>1</sub>	4,02.10 <sup>-4</sup>	0,44	54,37	A e B
4	Q <sub>3</sub> D <sub>2</sub> V <sub>1</sub>	4,02.10 <sup>-4</sup>	0,95	54,37	A e B
5	Q <sub>2</sub> D <sub>3</sub> V <sub>1</sub>	2,85.10 <sup>-4</sup>	1,42	54,37	A e B
6	Q <sub>2</sub> D <sub>1</sub> V <sub>1</sub>	2,85.10 <sup>-4</sup>	0,44	54,37	A e B
7	Q <sub>2</sub> D <sub>2</sub> V <sub>1</sub>	2,85.10 <sup>-4</sup>	0,95	54,37	A e B
8	Q <sub>1</sub> D <sub>3</sub> V <sub>1</sub>	1,07.10 <sup>-4</sup>	1,42	54,37	A e B
9	Q <sub>1</sub> D <sub>2</sub> V <sub>1</sub>	1,07.10 <sup>-4</sup>	0,95	54,37	A e B
10	Q <sub>1</sub> D <sub>1</sub> V <sub>1</sub>	1,07.10 <sup>-4</sup>	0,44	54,37	A e B
11	Q <sub>1</sub> D <sub>2</sub> V <sub>3</sub>	1,07.10 <sup>-4</sup>	0,95	289,33	A e B
12	Q <sub>1</sub> D <sub>3</sub> V <sub>3</sub>	1,07.10 <sup>-4</sup>	1,42	289,33	A e B
13	Q <sub>3</sub> D <sub>3</sub> V <sub>2</sub>	4,02.10 <sup>-4</sup>	1,42	93,09	A e B
14	Q <sub>3</sub> D <sub>2</sub> V <sub>2</sub>	4,02.10 <sup>-4</sup>	0,95	93,09	A e B
15	Q <sub>2</sub> D <sub>3</sub> V <sub>2</sub>	2,85.10 <sup>-4</sup>	1,42	93,09	A e B
16	Q <sub>3</sub> D <sub>3</sub> V <sub>3</sub>	4,02.10 <sup>-4</sup>	1,42	289,33	A e B
17	Q <sub>3</sub> D <sub>1</sub> V <sub>2</sub>	4,02.10 <sup>-4</sup>	0,44	93,09	A e B
18	Q <sub>3</sub> D <sub>1</sub> V <sub>3</sub>	4,02.10 <sup>-4</sup>	0,44	289,33	A e B
19	Q <sub>3</sub> D <sub>2</sub> V <sub>3</sub>	4,02.10 <sup>-4</sup>	0,95	289,33	A e B
20	Q <sub>2</sub> D <sub>2</sub> V <sub>2</sub>	2,85.10 <sup>-4</sup>	0,95	93,09	A e B
21	Q <sub>2</sub> D <sub>3</sub> V <sub>3</sub>	2,85.10 <sup>-4</sup>	1,42	289,33	A e B
22	Q <sub>2</sub> D <sub>2</sub> V <sub>3</sub>	2,85.10 <sup>-4</sup>	0,95	289,33	A e B
23	Q <sub>2</sub> D <sub>1</sub> V <sub>3</sub>	2,85.10 <sup>-4</sup>	0,44	289,33	A e B
24	Q <sub>1</sub> D <sub>3</sub> V <sub>2</sub>	1,07.10 <sup>-4</sup>	1,42	93,09	A e B
25	Q <sub>1</sub> D <sub>2</sub> V <sub>2</sub>	1,07.10 <sup>-4</sup>	0,95	93,09	A e B
26	Q <sub>2</sub> D <sub>1</sub> V <sub>2</sub>	2,85.10 <sup>-4</sup>	0,44	93,09	A e B
27	Q <sub>1</sub> D <sub>1</sub> V <sub>2</sub>	1,07.10 <sup>-4</sup>	0,44	93,09	A e B

A massa utilizada em cada experimento variou conforme o diâmetro de partícula e o volume do leito. A Tabela 4.4 apresenta tal variação. O procedimento de extração foi o mesmo relatado na Seção 4.6.1.2, porém, como se trata de um experimento de cinética de extração, em vez de apenas um frasco de vidro (etapa 14 em diante), vários frascos foram usados na coleta dos extratos. Em intervalos de 5, 10, 20, 30 ou 60 minutos o frasco de coleta era trocado, e o extrato pesado, de forma a determinar a massa de oleorresina obtida em função do tempo de experimento. O tempo de extração variou entre uma cinética e

#### 4. MATERIAIS E MÉTODOS

outra, usando como critério a hipótese de que o processo já teria atingido o período difusional DC.

Tabela 4.4 – Massa utilizada nas cinéticas em gramas em função do diâmetro, D, e do volume do leito de extração, V.

DIAMETRO VOLUME	V <sub>1</sub>	V <sub>2</sub>	V <sub>3</sub>
D <sub>1</sub>	23,0±0,2	40,245±0,002	125,025±0,008
D <sub>2</sub>	24,08±0,03	42,417±0,003	128,18±0,01
D <sub>3</sub>	23,95±0,01	41,017±0,002	127,425±0,01

#### 4.9 Obtenção de outros parâmetros do processo

##### 4.9.1 Solubilidade

A estimativa do valor da solubilidade se deu com a realização da extração na condição de menor vazão de solvente, menor diâmetro de partícula e maior volume de extração, Q<sub>1</sub>D<sub>1</sub>V<sub>3</sub>. Se percebeu, com os resultados da cinética, que nessa extração era possível aplicar a metodologia de determinação de solubilidade usando extração dinâmica descrita por Rodrigues *et al.* (2002), que consideraram a SFE com um sistema pseudo-ternário formado pelo solvente, o soluto e a matriz vegetal. Outra consideração feita pelos autores foi que, em baixas vazões, o solvente teria tempo de contato suficiente para se saturar e estabelecer o equilíbrio termodinâmico na interface sólido-fluido. Assim, a concentração do solvente na saída do extrator seria a própria solubilidade. Desta forma, a cinética de extração em função da massa de solvente consumida, teria a forma de uma reta, e que, a inclinação desta reta forneceria o valor da solubilidade. Portanto, os resultados obtidos pela cinética na condição Q<sub>1</sub>D<sub>1</sub>V<sub>3</sub>, mostraram fortes indícios de que esta metodologia poderia ser aplicada a ela.

##### 4.9.2 Coeficientes de difusão

A difusividade do soluto no solvente supercrítico (D<sub>AY</sub>) foi calculada segundo a equação de Stokes-Einstein (BIRD *et al.*, 2004) presente na Equação 4.5. Esta Equação é usada para sistemas com líquidos, no entanto, foi decidido de usar esta equação devido à similaridade da ordem de grandeza do coeficiente de difusão do fluido supercrítico a aquele dos líquidos (MEDINA, 2012).

$$D_{AY} = \frac{kb * T}{6 * \pi * \mu * r_A} \quad 4.5$$

onde:  $kb$  é a constante de Boltzman igual à  $1,38062 \cdot 10^{-23}$  J/K; e  $r_A$  é raio da molécula do soluto que, para este estudo, foi estimado no valor de  $1 \cdot 10^{-10}$  m segundo o experimento de Lord Rayleigh (1842-1919) que estimou a espessura de uma molécula de óleo (BOAL, 1996).

A difusividade efetiva intrapartícula ( $D_e$ ) foi calculada a partir do coeficiente de transferência de massa na fase sólida,  $k_s$ , proposto por Sovová (2012) na Equação 4.6.

$$D_e = \frac{k_s * d_p}{10} \quad 4.6$$

#### 4.9.3 Rendimento global ( $X_0$ )

O rendimento global, que é usado como dado de entrada para as modelagens matemáticas, foi determinado para os lotes 2-A, 2-D1, 2-D2 e 2-D3. Porém, para reduzir o tempo total de extração foi decidido fixar um alto valor de S/F e manter a vazão constante no valor de  $2,8 \cdot 10^{-4}$  kg/s. Foram utilizados cerca de 4,3 g de amostra de cada lote para empacotar o leito de extração de  $6,57 \text{ cm}^3$  da unidade Spe-ed. Os procedimentos de empacotamento do leito de extração foram realizados conforme descrito nas Seções 4.6.1.1 e 4.6.1.2, respectivamente. O valor de S/F escolhido foi de 250, que os resultados das cinéticas mostraram ser suficiente para esgotar o leito. Logo, o tempo de extração para garantir este valor foi de aproximadamente 65 minutos. A massa de extrato ( $m_E$ ) obtida após os ensaios foi pesada em balança analítica (Sartorius, Modelo A200S, Gottingen, Alemanha) e armazenada em freezer comercial. Assim, o rendimento global ( $X_0$ ) foi calculado usando a Equação 4.4.

#### 4.9.4 Cálculo da velocidade intersticial solvente ( $v$ )

A velocidade intersticial do solvente para cada cinética foi calculado conforme a Equação 4.7

$$v = \frac{4 * Q_{CO_2}}{\pi * d_L^2 * \rho * \varepsilon} \quad 4.7$$

## 4.MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.9.5 Cálculo do número de Reynolds

O número de Reynolds para cada cinética foi calculado conforme a Equação 4.8.

$$Re = \frac{v * d_p * \rho}{\mu} \quad 4.8$$

### 4.9.6 Cálculo do número de Schmidt

O número de Schmidt não variou entre as cinéticas, pois as condições de processo de pressão e temperatura que afetariam seu valor foram mantidas constantes. Assim o único valor do número de Schmidt foi calculado conforme a Equação 4.9

$$Sc = \frac{\mu}{D_{AY} * \rho} \quad 4.9$$

## 4.10 Microscopia eletrônica

A fim de avaliar a hipótese que a passagem do fluido supercrítico altera a estrutura da partícula foram realizadas imagens das mesmas antes e após a extração usando a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Estas imagens foram realizadas no Instituto de Química da Unicamp. Foram escolhidas as condições de extração de vazão intermediária, menor diâmetro de partícula e menor volume de extração,  $Q_2D_1V_1$  e vazão intermediária, maior diâmetro de partícula e maior volume de extração,  $Q_2D_3V_3$ , para esta análise.

## 4.11 Modelagem matemática

Esta etapa do trabalho consistiu na realização de várias modelagens matemáticas para os ajustes dos parâmetros do modelo de Sovová (1944) usando os dados experimentais das cinéticas obtidas nas Seções 4.8 e 4.9. Estas modelagens foram realizadas de três formas diferentes seguindo alguns critérios.

### 4.11.1 Modelagem matemática I

Esta modelagem consistiu no ajuste individual de cada curva experimental. Ou seja, como foram avaliadas 27 condições realizadas em duplicata, realizou-se 54 ajustes. Para isso contou-se com a utilização do *software Force Fortan Compiler and Editor 2.0.9* usando

a rotina livre de Powell (2009). Os dados de entrada de cada curva que devem ser fornecidos ao programa para os ajustes foram: rendimento global ( $X_0$ ); densidade do sólido ( $\rho_s$ ); densidade do solvente ( $\rho$ ); massa de matéria-prima ( $F$ ); altura ( $H_b$ ) e diâmetro do leito ( $d_b$ ); vazão de solvente ( $Q_i$ ); solubilidade do extrato no solvente ( $Y^*$ ), nas condições de processo; o conjunto de dados da massa de extrato acumulado ( $m_{Exp}$ ) e o respectivo tempo ( $t$ ). A rotina usada é um método iterativo de ajuste que trabalha com uma faixa de valores dos parâmetros estipulada pelo usuário em um número limitado de iterações. Dentro desta faixa a rotina busca os valores dos parâmetros que minimizam a função objetivo,  $f$ , que é definida como a soma dos quadrados dos resíduos, conforme mostra a Equação 4.10.

$$f = \sum_{t=0}^{text} [m_{Exp}(t) - m_{Ecalc}(k_{YA}, k_{XA}, X_K, t)]^2 \quad 4.10$$

onde:  $m_{Ecalc}$  é a massa de extrato calculada pelo ajuste em kg;  $text$  é o tempo de extração em segundos.

O ajuste de cada curva foi feito em 15000 iterações usando as seguintes faixas de valores para os parâmetros:  $k_{YA}$  entre 0 e  $8 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ;  $k_{XA}$  entre 0 e  $5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ; e  $X_K$  conforme o diâmetro de partícula, de forma que a relação entre seu valor e seu respectivo rendimento global ( $X_k/X_0$ ) tenha ficado entre 0 e 1.

#### 4.11.2 Modelagem matemática II

Esta modelagem consistiu em fazer um ajuste único dos valores dos parâmetros para os dados experimentais das réplicas de uma condição de extração, eliminando a possibilidade de ajuste de valores diferentes entre elas. Assim, diferentemente da modelagem I, em que houve 54 ajustes, nesta modelagem se reduziu a 27 ajustes, que é justamente a quantidade de condições de extração estudadas. A rotina livre de Powell (2009) foi usada novamente, porém com uma abordagem de ajuste múltiplo, o que permitiu o ajuste de um único conjunto de parâmetros para cada par das duplicatas. Os dados de entrada permanecem os mesmos da modelagem I e a função objetivo que o método de ajuste busca minimizar é igual a Equação 4.11.

#### 4.MATERIAIS E MÉTODOS

$$f = \sum_{j=1}^2 \left\{ \sum_{t=0}^{text} [m_{Exp,j}(t_j) - m_{Calc,j}(k_{YA}, k_{XA}, X_K, t_j)]^2 \right\} \quad 4.11$$

onde: j é índice referente ao conjunto de dados experimentais da repetição. Ou seja, o valor 1 refere-se ao conjunto de dados experimentais da repetição A, e o valor 2, para a repetição B.

É importante notar que os parâmetros  $k_{YA}$ ,  $k_{XA}$  e  $X_K$  não têm índices indicando que as curvas ajustadas das réplicas foram obtidas por um valor único destes parâmetros.

As faixas de ajuste dos parâmetros, assim como o número total de iterações foram mantidas as mesmas da modelagem I.

##### 4.11.3 Modelagem matemática III

Acredita-se que a concentração de extrato no interior da partícula,  $X_K$ , é uma característica da matéria-prima ( $X_0$  e diâmetro de partícula) e das condições de pressão e temperatura de processo. Assim, desde que estas sejam mantidas constantes, variações de outros parâmetros de processo, tais como vazão de solvente ou volume de leito de extração, não afetariam o valor de  $X_K$ . Desta forma, buscou-se uma modelagem matemática que respeitasse esta condição de processo e que também respeitasse a condição fenomenológica que motivou a modelagem II (um mesmo valor de  $k_{YA}$  e  $k_{XA}$  para as réplicas). Para isso, a abordagem do ajuste múltiplo foi usada, permitindo um único ajuste utilizando os dados experimentais das condições com o mesmo diâmetro de partícula. Assim, o número total de ajustes se reduziu a apenas três, que é o número de diferentes tamanhos de partículas estudados no trabalho. A rotina de Powell (2009) foi usada para estes ajustes e os dados de entrada permaneceram os mesmos da modelagem I e II. Portanto, com esta abordagem múltipla a rotina buscou os valores dos parâmetros que minimizaram a nova função objetivo, descrita na Equação 4.12.

$$f = \sum_{p=1}^{ncond} \left\{ \sum_{j=1}^2 \left\{ \sum_{t=0}^{text} [m_{Exp,j,p}(t_{j,p}) - m_{Calc,j,p}(k_{YA,p}, k_{XA,p}, X_K, t_{j,p})]^2 \right\} \right\} \quad 4.12$$

onde:  $j$  mais uma vez é o índice referente ao conjunto de dados experimentais;  $p$  é o índice referente à condição de extração;  $n_{cond}$  é o número de condições de extração que foram usados no ajuste.

As faixas de ajuste dos parâmetros, assim como o número total de iterações foram mantidas as mesmas das modelagens I e II.

Carvalho *et al.* (2012) utilizaram esta mesma abordagem de modelagem para SFE de óleo de amêndoa de pêssgo e reportaram bons resultados, tanto no ajuste quanto nos valores dos parâmetros ajustados. Segundo os autores as restrições impostas nesta modelagem reforçam o significado físico dos parâmetros ajustados.

#### 4.12 Correlação com os números adimensionais

Foram usados os dados das modelagens II e III, que apresentam parâmetros ajustados com o significado físico reforçado devido às restrições que foram impostas a estes ajustes.

Desta forma o número de Sherwood experimental de cada curva referente ao tipo de modelagem foi calculado segundo a Equação 4.13.

$$Sh_{exp} = \frac{k_{YA} * d_p}{6(1 - \varepsilon)} * \frac{d_p}{D_{AY}} \quad 4.13$$

Usando os dados das modelagens II e III para calcular os valores de  $Sh_{exp}$ , mais os valores calculados de Reynolds e Schmidt, foi possível ajustar diferentes correlações. As configurações das equações usadas que determinavam os parâmetros a serem ajustados serão apresentadas e explicadas na Seção 5.4 deste trabalho.

Para os ajustes a rotina livre de Powell (2009) foi usada e a função objetivo que se buscou minimizar esta presente na Equação 4.14.

$$f = \sum_{u=1}^{n_{exp}} [Sh_{exp,u} - Sh_{calc,u}(a_1, a_2, \dots)]^2 \quad 4.14$$

#### 4.MATERIAIS E MÉTODOS

onde:  $u$  é o índice que refere-se ao conjunto de dados da cinética;  $n_{exp}$  é número total de cinéticas usadas no ajuste;  $a_1, a_2, \dots$  são os parâmetros a serem ajustados.

Para cada conjunto de dados de uma modelagem usada buscou-se propor uma correlação baseada na existência predominante da convecção forçada e uma correlação que levasse também a existência da convecção natural.

##### 4.13 Aumento de escala

Foi realizado um estudo de aumento de escala (*scale-up*) usando como critério a manutenção da razão entre vazão de solvente e massa de matéria prima ( $Q_{CO_2}/F$ ). O objetivo, além de avaliar este critério de aumento de escala, foi também verificar se as correlações propostas predizem o coeficiente relacionado à transferência de massa convectiva. A condição de pressão e temperatura foi a mesma dos ensaios cinéticos, ou seja, 15MPa e 313 K.

Neste estudo foi utilizado o lote 2-A e as unidades de extração Spe-ed e piloto para as cinéticas em escala laboratorial e escala piloto, respectivamente.

Para a pequena escala foi utilizada a célula de 289,33 cm<sup>3</sup> (Thar Technologies, CL 1373, Pittsburgh, EUA). O empacotamento da coluna de extração foi realizado conforme descrito na Seção 4.6.1.1. No entanto, como a massa de matéria-prima não era suficiente para completar o leito ( $F = 0,10 \pm 0,01$  kg), esferas de vidro foram depositadas na entrada do extrator. O procedimento deste ensaio cinético, realizado em duplicata, foi o mesmo da Seção 4.8. A vazão de solvente foi de  $(1,65 \pm 0,02) \cdot 10^{-4}$  kg/s e o tempo de extração foi de 300 minutos.

Na escala piloto, a vazão de solvente e a massa de matéria-prima foram aumentadas em vinte vezes. Assim, como a escala laboratorial, a coluna de extração precisou ser preenchida com esferas de vidro. No empacotamento do leito foi usada uma manta de *nylon* das mesmas dimensões da coluna de extração. Seu uso foi para, ao mesmo tempo, facilitar a retirada da matéria-prima e evitar que pequenas partículas fossem arrastadas para linha da unidade. O procedimento de extração realizado nesta unidade foi o mesmo descrito na Seção 4.6.2. Diferentemente do equipamento Spe-ed, o extrato não pôde ser coletado

continuamente. Assim, para cada ponto da cinética, o fluxo de solvente teve de ser interrompido, mantendo a coluna de extração pressurizada. Os separadores foram despressurizados e o extrato coletado. Após isso o ensaio pôde ser reiniciado. Em decorrência desta etapa de obtenção do extrato para a construção da curva de extração, curtos períodos de extração estática foram gerados. No entanto, esta influência não é significativa (PRADO *et al.*, 2012).

Foi necessário, em cada parada programada da extração, o uso de etanol para remover o extrato retido nas paredes dos separadores. Após isso, o etanol foi evaporado sob vácuo a 323 K usando rota evaporador (Heildoph Instruments modelo Laborota 4001, Viertrieb, Alemanha) e o extrato foi coletado. Os extratos foram obtidos em tempos definidos, e quantificados em balança analítica (Sartorius, Modelo A200S, Gottingen, Alemanha). O processo foi realizado em duplicata para garantir sua reprodutibilidade.

A Tabela 4.5 apresenta os parâmetros de processo usados em cada ensaio.

Tabela 4.5 – Parâmetros de processo para a SFE em escala laboratorial e piloto de pimenta *Capsicum frutescens* à 15MPa e 313 K.

	Laboratório	Piloto
Massa de matéria-prima F (kg)	0,10001 ± 0,00001	1,99 ± 0,01
Altura do extrator H (cm)	12,54	61,4
Altura do leito preenchido com esferas de vidro (cm)	4,08	15,0
Altura do leito de extração H <sub>P</sub> (cm)	9,2	46,4
Diâmetro do leito de extração d <sub>L</sub> (cm)	5,42	10,34
H <sub>P</sub> /d <sub>L</sub>	1,7	4,5
Volume do extrator (cm <sup>3</sup> )	289,33	5155,84
Volume do leito de extração (cm <sup>3</sup> )	212,26	3879,47
Vazão de solvente Q <sub>CO2</sub> (kg/s)	(1,65 ± 0,02).10 <sup>-4</sup>	3,3.10 <sup>-3</sup>
Tempo de extração <i>text</i> (min)	300	300

Após as extrações, tanto as cinéticas da escala laboratorial quanto as cinéticas da escala piloto tiveram seus dados experimentais modelados usando a mesma estratégia descrita da modelagem II na Seção 4.11.2.

#### *4.MATERIAIS E MÉTODOS*

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta Seção serão abordados os resultados obtidos ao longo da realização deste trabalho. Ela está dividida em quatro partes. A primeira parte abordará o processo de escolha da espécie de pimenta. A segunda parte apresentará e discutirá os resultados obtidos pelo planejamento experimental, culminando na escolha das condições de pressão e temperatura que foram usadas nas etapas das cinéticas. Na terceira parte serão discutidas as cinéticas realizadas, os efeitos dos parâmetros de processo tanto nas curvas quanto nos valores dos parâmetros ajustados nos diferentes tipos de modelagem matemática. E por fim, a quarta parte apresentará as propostas das novas correlações envolvendo números adimensionais.

### 5.1 Escolha da espécie de pimenta

A Tabela 5.1 apresenta os resultados da quantificação de capsaicinóides das espécies de pimenta malagueta (*Capsicum frutescens*), pimenta de cheiro (*Capsicum chinense*) e pimenta dedo de moça (*Capsicum baccatum*) em  $\mu\text{g/g}$  de fruto fresco.

Tabela 5.1 – Quantificação de capsaicinóides em  $\mu\text{g/g}$  de fruto fresco.

Capsaicinóides	<i>C. frutescens</i>	<i>C. chinense</i>	<i>C. baccatum</i>
Capsaicina	1020 $\pm$ 86	42,8 $\pm$ 0,6	253 $\pm$ 3
Dihidrocapsaicina	496 $\pm$ 61	18,5 $\pm$ 0,4	138 $\pm$ 1
Nordihidrocapsaicina	109 $\pm$ 9	nd	20,6 $\pm$ 0,7

Resultados expressos como a média  $\pm$  o desvio padrão da análise realizada em triplicata  
nd – não identificado

A espécie de pimenta malagueta (*Capsicum frutescens*) obteve, para todos os tipos de capsaicinóides analisados, a maior concentração na amostra do fruto fresco. A partir deste resultado, a pimenta malagueta foi escolhida como a matéria-prima para a realização das etapas posteriores. Desta forma, foi esta espécie que constituiu os lotes 1 e 2 descritos na Seção 4.1.3.

Vale ressaltar que os lotes 1-E e 1-L foram destinados ao estudo de extração supercrítica, visando à escolha da melhor condição de pressão e temperatura em termos de rendimento e teor de capsaicinóides. Além disso, os lotes 2-A, 2-D1, 2-D2 e 2-D3 foram utilizados nos estudos da cinética de extração com o objetivo de obter os parâmetros

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

fenomenológicos de processo que possibilitaram propor as novas correlações com números adimensionais.

### 5.2 Avaliação das condições de extração

O leito de extração formado pelo lote 1-L, usado nos ensaios de determinação de tempo de extração e planejamento experimental, apresentou as seguintes características: densidade real ( $\rho_r$ ) igual a  $1390 \pm 30 \text{ kg/m}^3$ ; umidade de  $6,18 \pm 0,05 \%$ ; diâmetro médio de partículas ( $\bar{d}_{gw}$ ) igual  $0,72 \pm 0,05 \text{ mm}$ ; porosidade do leito de partículas ( $\epsilon$ ) igual a  $0,529 \pm 0,005$ . O leito de extração formado pelo lote 1-E usado nos ensaios de validação da condição escolhida (rendimento global e cinética) apresentou as seguintes características: densidade real ( $\rho_r$ ) igual a  $1250 \pm 10 \text{ kg/m}^3$ ; umidade de  $2,05 \pm 0,08 \%$ ; diâmetro médio de partículas ( $\bar{d}_{gw}$ ) igual  $0,42 \pm 0,01 \text{ mm}$ ; porosidade do leito de partículas ( $\epsilon$ ) igual a  $0,475 \pm 0,008$ .

A Figura 5.1 apresenta a cinética de extração usada para a determinação do tempo de extração para os ensaios do planejamento experimental. Na curva está representado o rendimento, em massa de extrato por massa de matéria-prima seca, em função do tempo de extração. É possível perceber as três etapas CER, FER e DC bem definidas, e que praticamente no tempo igual a 300 minutos a curva estabilizou. Partindo deste ponto, foi definido o tempo de 300 minutos de extração para a realização dos ensaios do planejamento. Ou seja, considerou-se que com esta mesma vazão de solvente ( $1,68 \cdot 10^{-4} \text{ kg/s}$ ), este tempo é suficiente para extrair todo o soluto. Pensando pelo lado da relação massa de solvente por massa de material de alimentação (S/F), o valor obtido nesta cinética foi de 701,62, o qual é alto quando se compara a outros estudos realizados com pimenta (DAOOD et al., 2002; DUARTE et al., 2004; PERVA-UZUNALIC et al., 2004; UQUICHE et al., 2004), evidenciando ainda mais que massa de solvente usada foi suficiente para extrair todo o soluto. Por outro lado, é importante salientar que esta cinética foi realizada na condição mais amena do planejamento experimental. Mesmo assim, este valor alto do tempo de extração e a razão S/F seriam suficientes para que, nas outras condições de extração, consiga-se extrair todo o soluto.

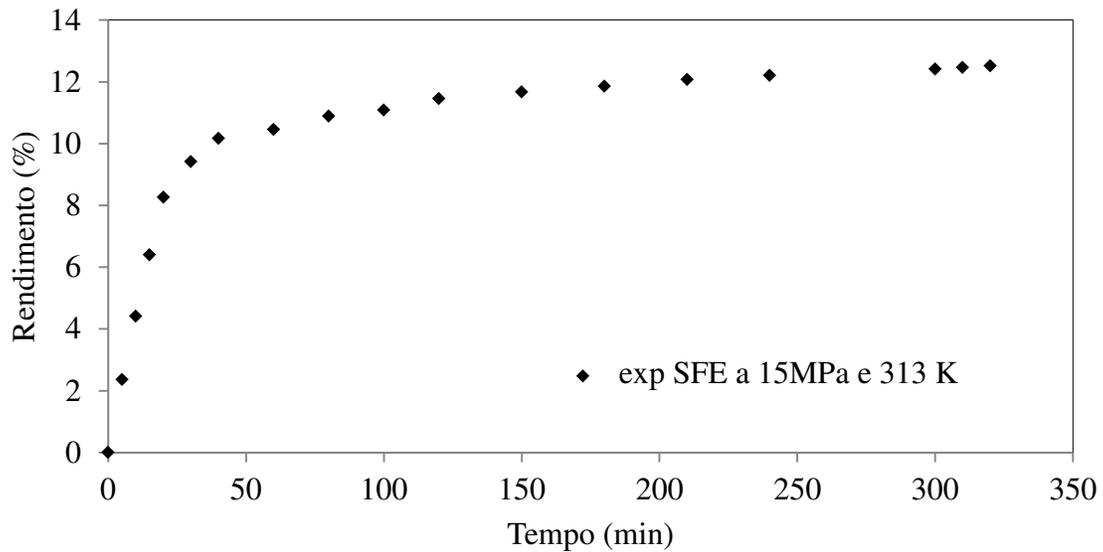


Figura 5.1 – Curva de SFE lote 1-L a 15 MPa/313 K;  $Q_{CO_2} = 1,68 \cdot 10^{-4}$  kg/s.

Outro ponto importante que tem que ser elucidado é que a escolha da condição foi baseada não apenas em rendimento ( $X_0$ ), mas também no teor de capsaicinoides, e que não se sabe com exatidão em que ponto da cinética estas substâncias são completamente extraídas. Portanto, no ponto de vista do teor de capsaicinoides era importante garantir que todo o material foi extraído, justificando a escolha do tempo de 300 minutos.

Os resultados dos ensaios de rendimento global do planejamento experimental e os resultados das análises dos teores de capsaicinoides de seus respectivos extratos se encontram na Tabela 5.2.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 5.2 – Resultado das extrações supercríticas da amostra liofilizada do planejamento experimental.

Ensaio	Pressão (MPa)		Temperatura (K)		Densidade <sup>1</sup> CO <sub>2</sub> (kg/m <sup>3</sup> )	X <sub>0</sub> (%)	C <sup>2</sup> (mg/g)	DHC <sup>3</sup> (mg/g)	Soma C, DHC <sup>4</sup> (mg/g)
	Cod.	Real	Cod.	Real					
1	-1	15	-1	313	780,23	12,7±0,4	42±1	18,5±0,6	61±2
2	-1	15	0	323	699,75	11,8±0,9	34±3	16±1	50±4
3	-1	15	1	333	604,09	11,8±0,4	39±2	16,8±0,6	56±2
4	0	25	-1	313	879,49	13,6±0,4	32,8±0,3	14,34±0,02	47,2±0,3
5	0	25	0	323	834,19	13,3±0,7	37,0±0,6	16,2±0,5	53±1
6	0	25	1	333	786,55	12,5±0,3	32±2	14,4±0,8	47±3
7	1	35	-1	313	934,81	13,2±0,2	37 ±3	16±1	54±4
8	1	35	0	323	899,23	12,6±0,3	34±1	15,93±0,09	50±1
9	1	35	1	333	862,94	13,4±0,5	34,2±0,3	15,2±0,3	49,4±0,6

Resultados expressos como a média ± a amplitude das duplicatas

<sup>1</sup> Valores obtidos no banco de dados *web book* NIST (2012)

<sup>2</sup> Concentração de capsaicina expressa em mg/g de extrato

<sup>3</sup> Concentração de dihidrocapsaicina expressa em mg/g de extrato

<sup>4</sup> Soma de capsaicina e dihidrocapsaicina expressa em mg/g de extrato

Observou-se que o rendimento variou pouco entre as condições, ou seja, de 11,8 % a 13,6 % entre as condições de 15 MPa/323 K e 25MPa/313, respectivamente. No entanto, a análise estatística mostrou que a variável pressão possui influência linear significativa no rendimento ( $p = 0,007$ ), enquanto que a influência quadrática ( $p = 0,054$ ) não teve efeito no rendimento, ao nível de 5% de significância. Para a variável temperatura, ambas as influências linear ( $p = 0,082$ ) e quadrática ( $p = 0,268$ ) não tiveram efeito no rendimento, ao nível de 5% de significância. Outros autores também reportaram esta influência da pressão na extração da oleorresina da pimenta. Machmudah et al. (2009) estudaram o efeito da temperatura, pressão e vazão de CO<sub>2</sub> supercrítico no rendimento de extração de pimenta japonesa (*Xanthoxylum piperitum* DC.) madura e não madura. Eles perceberam que, nas extrações das pimentas maduras, houve um rendimento maior em altas pressões mantendo a temperatura constante devido ao aumento do poder de solvatação, decorrente do aumento da densidade do solvente. Porém, o efeito foi menor com a temperatura variando em uma pressão fixa. Segundo os autores, isso acontece porque a partir de certo ponto da extração se estabelece uma competição entre o efeito da diminuição da densidade e o efeito do aumento da pressão de vapor do soluto. Perva-Uzunalic *et. al.* (2004) e Daood (2002) trabalharam com as pimentas do gênero *Capsicum* (variedade *Beydige*) e *Capsicum annuum*

L., respectivamente, e também observaram os mesmo efeitos da pressão e da temperatura sobre rendimento, embora Daood *et. al.* (2002) tenham observado um efeito negativo maior da temperatura na pressão mais baixa estudada (20 MPa).

Ao analisar os teores de capsaicinóides se observou uma tendência diferente em relação ao rendimento global. Do ponto de vista estatístico, a variável pressão não apresentou influência linear ( $p = 0,06$ ) nem quadrática ( $p = 0,091$ ) significativas no teor de capsaicina ao nível de 5 % de significância. O mesmo foi observado para a variável temperatura, cujas influências linear ( $p = 0,17$ ) e quadrática ( $p = 0,41$ ) não tiveram efeitos significativos no teor de capsaicina, ao nível de 5 % de significância. Quanto à concentração de dihidrocapsaicina apenas a componente quadrática da pressão apresentou efeito ( $p = 0,038$ ) a 5 % de nível de significância. No entanto, se notou que na condição 15 MPa/313 K a concentração de ambas substâncias foi superior as das outras condições. Este fato pode ser explicado pensando tanto na variação isotérmica da pressão quanto na variação isobárica de temperatura. Com o aumento da pressão, a densidade do solvente aumenta junto com o seu poder de solvatação e, desta forma, outras substâncias poderiam ter entrado em competição com a capsaicina na solubilização no CO<sub>2</sub> supercrítico. Por outro lado, com o aumento da temperatura, além de diminuir a densidade do solvente, aumenta a pressão de vapor dos compostos do soluto e, assim, outros componentes mais leves que os capsaicinóides teriam preferência na solubilização.

Com base nestas explicações, levando em conta que, embora a pressão tenha sido significativa, o rendimento global pouco variou e ainda pensando no consumo energético do processo, foi escolhida a condição de 15 MPa e 313 K para a continuação deste trabalho, com a realização dos experimentos cinéticos.

A Tabela 5.3 apresenta os resultados da extração de validação da condição escolhida usando a amostra liofilizada (lote 1-L) e seca em estufa (lote 1-E). Também são apresentados os resultados da extração Soxhlet realizada na amostra do lote 1-L.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 5.3 – Resultados da extração de validação a 15 MPa/313 K e da extração Soxhlet.

Parâmetros	Liofilizada	Seca em estufa	Soxhlet <sup>2</sup>
Rendimento global (%)	12,1±0,6	13,6±0,3	13,98±0,04
Capsaicina <sup>1</sup>	42±2	28,3±0,9	30±1
Dihidrocapsaicina <sup>1</sup>	19,9±0,34	14,4±0,3	15±1

<sup>1</sup> Concentração expressa em mg/ g de extrato

<sup>2</sup> A partir da amostra liofilizada

Como esperado, houve uma boa reprodutibilidade dos resultados da amostra liofilizada com aqueles obtidos nos ensaios do planejamento. Embora a amostra seca em estufa tenha apresentado um rendimento de extração maior, os teores de capsaicinoides foram inferiores ao da amostra liofilizada. Para explicar tal fato acredita-se em duas hipóteses: no processo de liofilização podem ter saído alguns compostos que antes competiriam com o CO<sub>2</sub>; e no processo da secagem em estufa alguns compostos podem ter sido degradados devido à temperatura relativamente elevada (65 °C).

A extração Soxhlet da amostra liofilizada apresentou maior rendimento, no entanto, o teor de capsaicinoides foi menor que o da extração supercrítica da mesma amostra. Este fato ilustra a qualidade do extrato obtido via SFE e credencia ainda mais a tecnologia supercrítica como uma alternativa à extração convencional com solventes orgânicos.

O comportamento cinético das extrações supercríticas das amostras dos lotes 1-L e 1-E na condição escolhida está representado na Figura 5.2. Os pontos experimentais são apresentados como a média das duplicatas mais ou menos a amplitude.

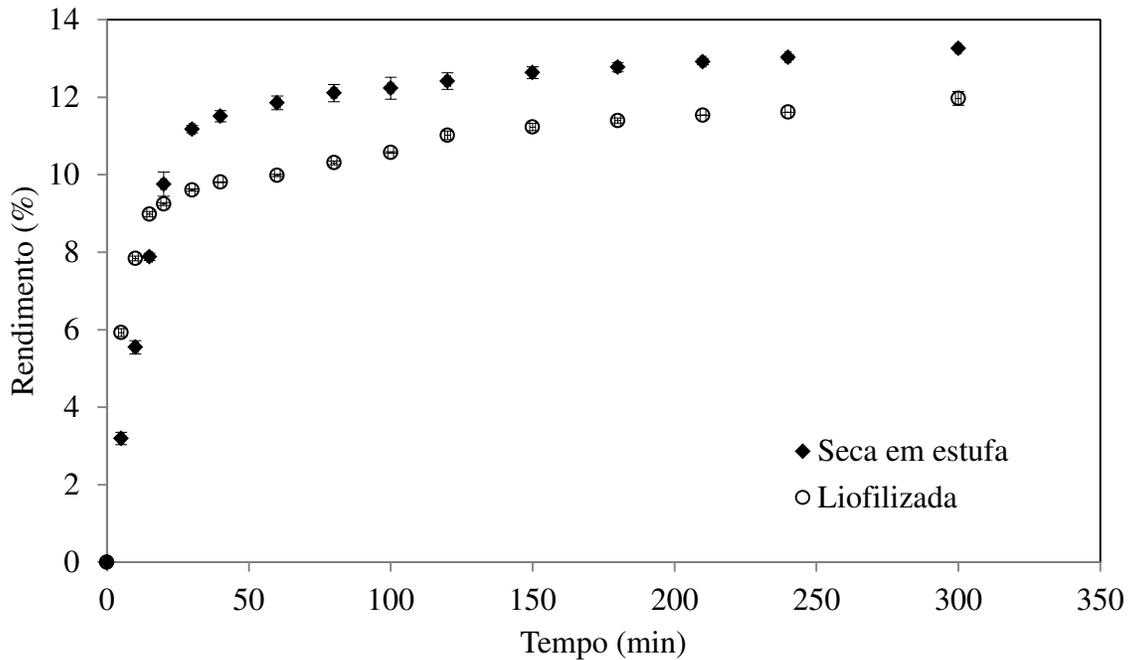


Figura 5.2 – Curvas de SFE de *Capsicum frutescens* dos lotes 1-L e 1-E na condição de 15 MPa/313 K;  $Q_{CO_2} = 1,68 \cdot 10^{-4}$  kg/s.

Nos primeiros minutos de extração a amostra liofilizada apresentou maiores taxas de transferência de massa, no entanto, confirmando os resultados da Tabela 5.3, a amostra seca em estufa obteve maior rendimento.

O extrato obtido da amostra liofilizada mostrou maior teor de capsaicinoides, substâncias que justificaram a escolha desta espécie vegetal. Apesar disso, a decisão da continuação das etapas posteriores usando o processo de secagem em estufa se deu por uma limitação técnica do equipamento de liofilização (capacidade de apenas 1kg de amostra fresca por batelada).

### 5.3 Experimentos cinéticos e modelagem matemática

Nesta Seção serão abordados os resultados das cinéticas de extração e das modelagens matemáticas para os ajustes dos parâmetros do modelo de Sovová (1994). Serão apresentados os efeitos dos parâmetros de processo diâmetro de partícula ( $D_i$ ), vazão de solvente ( $Q_i$ ) e volume de leito de extração ( $V_i$ ), tanto na forma das curvas como nos valores dos parâmetros ajustados do modelo.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Devido à quantidade de resultados obtidos, se buscou apresentar no corpo desta Seção apenas aqueles mais relevantes que apresentaram uma tendência, e é claro, aqueles que foram as exceções. Todos os resultados referentes às cinéticas e as modelagens matemáticas das mesmas estão disponíveis nas Tabelas da Seção 8.2 deste trabalho.

### 5.3.1 Aspectos gerais das cinéticas

A Tabela 5.4 apresenta os parâmetros de processo referente às características da matéria-prima, e em função do tipo do lote.

Tabela 5.4 – Parâmetros do processo referente à matéria-prima.

Parametro	Lote 2-A	Lote 2-D1	Lote 2-D2	Lote 2-D3
Diâmetro de partícula (mm)	0,66 ± 0,03 <sup>1</sup>	0,44	0,95	1,42
rendimento global ( $X_0$ )	0,0687 ± 0,003	0,1159 ± 0,003	0,067 ± 0,001	0,0568 ± 0,004
densidade real ( $\rho_r$ ) <sup>1</sup>	1320 ± 10	1320 ± 10	1320 ± 10	1320 ± 10

<sup>1</sup> Valor dado como a média ± o desvio padrão; os demais referem-se a média ± a amplitude das duplicatas

Os valores dos diâmetros de partícula dos lotes 2-D1, 2-D2 e 2-D3 não apresentaram desvio padrão por se tratarem médias entre as aberturas nominais das peneiras. Na Seção 8.1 encontram-se as figuras que correspondem às imagens dos lotes.

O rendimento global variou conforme o tamanho da partícula, principalmente entre os diâmetros  $D_1$ ,  $D_2$  e  $D_3$ . O maior rendimento foi observado na menor partícula e vice versa. Este resultado era esperado, pois nas menores partículas a superfície de contato total no leito de extração é maior. Isto indica que mais soluto estará disponível. Por outro lado, as partículas maiores contêm mais células intactas e menos soluto disponível.

O lote 2-A, que nada mais é que a pimenta malagueta seca em estufa, triturada e que não passou pelo processo de peneiramento para divisão em função do tamanho de partículas, apresentou um rendimento global menor ao que da amostra 1-E (13,6 %). Este fato mostra que a influência da natureza da matéria-prima no processo não pode ser desprezada e que é natural que matérias-primas cultivadas em épocas diferentes apresentem características distintas.

### 5.3.1.1 Efeito do volume de leito de extração ( $V_i$ )

O efeito do volume de leito de extração está representado na Figura 5.3. Na maioria das curvas se observou que o aumento do volume de leito de extração, mantendo os outros parâmetros constantes, ocasionou uma diminuição da taxa de transferência de massa em termos de rendimento, como visto nas Figuras 5.3 A e 5.3 C. Uma provável explicação deste fenômeno seria o fato da relação massa de solvente por massa de alimentação (S/F) ser sempre maior no menor volume, tanto em cada ponto da cinética como em todo o processo. Em outras palavras, usou-se mais solvente por tempo de extração e por massa de matéria-prima nos menores volumes.

O efeito de maiores taxas no rendimento, em volume menor, é minimizado entre  $V_1$  e  $V_2$  quando se aumenta a vazão do solvente. Neste caso, o acréscimo da vazão aumenta a disponibilidade do  $\text{CO}_2$  supercrítico na coluna de extração. Como a velocidade intersticial é função da vazão e do diâmetro do leito, sendo que este último é igual para ambos os volumes, a elevação da vazão aumentaria a velocidade com a qual o solvente escoava entre as partículas. Assim sendo, haveria uma diminuição da resistência externa à transferência de massa pela retração da fina camada de solvente que envolve a partícula, também conhecida como camada limite mássica. Desta forma, o solvente pode extrair mais soluto aproximando os rendimentos, ou até ultrapassando-os, como se observa nas Figuras 5.3 B e 5.3 D.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

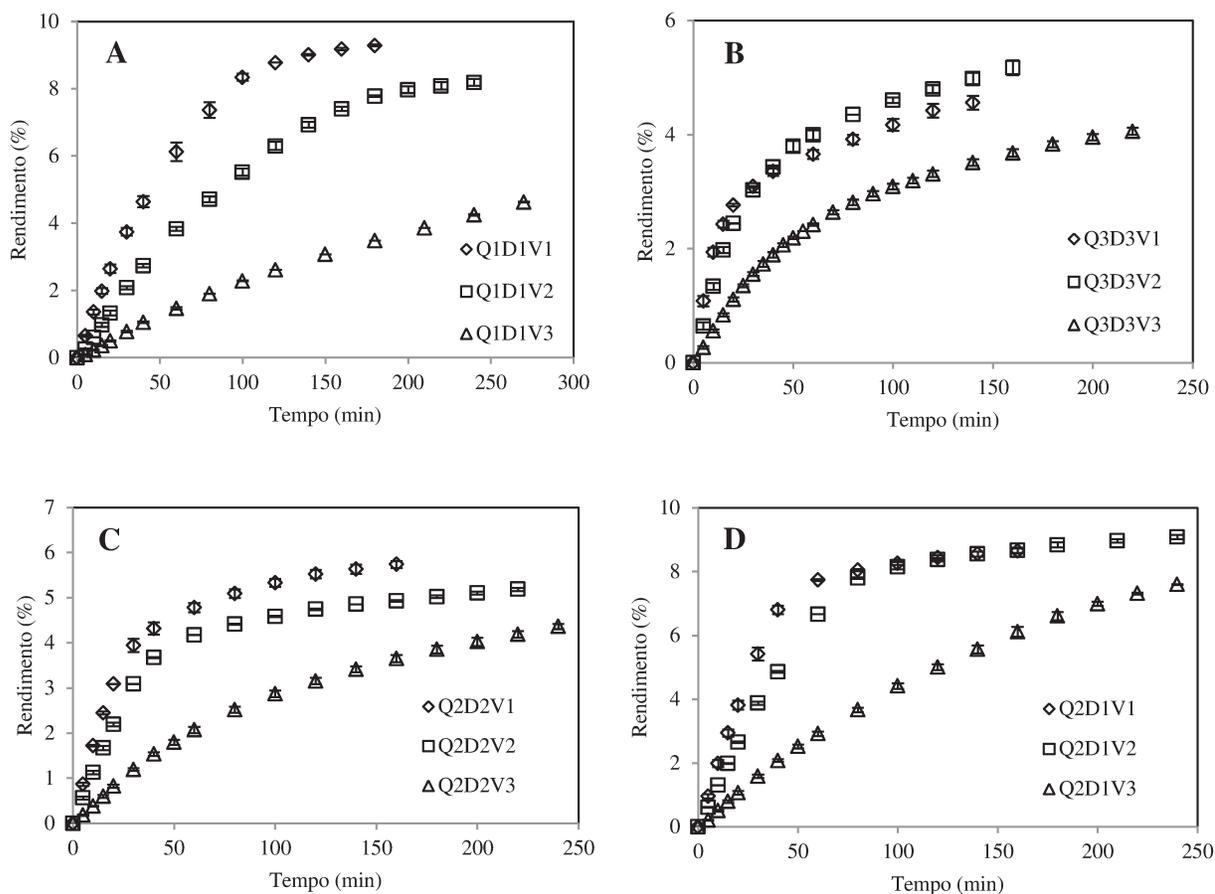


Figura 5.3 – Curvas de SFE de *Capsicum frutescens* lote 2 a 15MPa e 313 K com o efeito do volume de leito de extração; valores das médias  $\pm$  amplitude as duplicatas: Q é a vazão do solvente: Q1 =  $1,7 \cdot 10^{-4}$  kg/s, Q2 =  $2,85 \cdot 10^{-4}$  kg/s, Q3 =  $4,02 \cdot 10^{-4}$  kg/s; D é o diâmetro de partícula: D1 = 0,44 mm, D2 = 0,95 mm, D3 = 1,42 mm; V é o volume do leito de extração: V1 = 54,37 cm<sup>3</sup>; V2 = 93,09 cm<sup>3</sup>; V3 = 289,33 cm<sup>3</sup>.

Analisando especificamente as cinéticas na condição com o maior volume (V<sub>3</sub>) se observaram algumas características. As etapas CER, FER e DC são difíceis de destacar quando comparada às cinéticas nos outros volumes. Uma possível explicação para isso seria a ocorrência de dispersão axial e/ou difusão radial, o que provocaria maiores resistências à transferência de massa. Outra explicação plausível é o fato de que neste volume ocorreram as menores relações S/F, devido à maior quantidade de matéria-prima. É possível até dizer que em certas cinéticas o tempo de extração usado não foi suficiente para atingir por completo a etapa difusional.

Outra característica importante nas curvas com o maior volume foi observada na Figura 5.3 A. Sua forma se aproxima de uma reta ao longo de todos os pontos. Este fato deu indícios que a extração tenha sido limitada pela solubilidade da oleorresina no CO<sub>2</sub> supercrítico. Além disso, tem-se ainda que a extração aconteceu na menor vazão, na menor velocidade intersticial e no menor diâmetro de partícula e que contém a maior quantidade de material extraível. Com todas essas características, foi decidido que seria possível obter uma estimativa do valor da solubilidade pela razão de massa de extrato pela massa de CO<sub>2</sub> em um determinado tempo. Esta ideia surgiu da metodologia de determinação da solubilidade usando extração dinâmica proposta por Rodrigues *et al.* (2002), em que se admite que na extração supercrítica existe uma mistura pseudo-ternária, formada pelo solvente, o soluto e a estrutura vegetal. Desta forma, foi decidido que se usaria como solubilidade a razão entre a massa de extrato e a massa consumida de CO<sub>2</sub> no tempo igual a 60 minutos. Um argumento a este favor que pode ser acrescentado é que, além da quantidade de extrato de fácil acesso ser abundante no início da extração, a velocidade intersticial é menor, o que ocasiona um maior tempo de residência do solvente na coluna de extração. Isto aumentaria a garantia de que o equilíbrio entre as fases se estabeleceu e, portanto, a concentração de extrato na saída do leito seria a própria solubilidade. Assim, o valor encontrado para a solubilidade foi de 3,1665 g de oleorresina/1000 g de CO<sub>2</sub>. Daood *et al.* (2002) e Perva-Uzunalic *et al.* (2004) que trabalharam com espécies de pimentas diferentes (*Capsicum annuum L.* e *Capsicum* (variedade *Beydige*), respectivamente), porém de estrutura semelhante à pimenta malagueta, usaram a mesma metodologia e obtiveram valores de solubilidade na condição de 15 MPa/313 K próximos ao obtido neste trabalho, sendo que o primeiro obteve aproximadamente 2,7 g de oleorresina/ 1000 g de CO<sub>2</sub> e o segundo obteve aproximadamente 3,5 g de oleoresina/ 1000 g de CO<sub>2</sub>.

#### 5.3.1.2 Efeito do diâmetro de partícula (D<sub>p</sub>)

Como esperado o efeito do diâmetro de partícula foi evidente, como se observa na Figura 5.4. Taxas de extração maiores foram obtidas nas cinéticas com o diâmetro menor. O contrário também é válido, ou seja, menor taxa de extração em maior diâmetro. Pode-se explicar este fenômeno pensando nos dois mecanismos de transferência de massa envolvidos na extração supercrítica. Pelo lado convectivo, partículas menores possuem

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

maior relação superfície/volume. Além disso, as menores partículas são resultados do processo de moagem que rompe as paredes celulares expondo o soluto. Isto garante que mais soluto estará em contato direto com o solvente em movimento. Pelo lado difusivo, pensando nas leis de difusão de Fick (BIRD et al., 2004), menor diâmetro de partícula ocasiona menor caminho difusivo. Assim, tem-se um menor obstáculo à difusão do solvente para o interior da partícula e da mistura solvente-soluto para a superfície da mesma. Portanto, para os dois fenômenos, um menor diâmetro de partícula resulta em menores resistências interna e externa à transferência de massa, o que aumenta a taxa de extração.

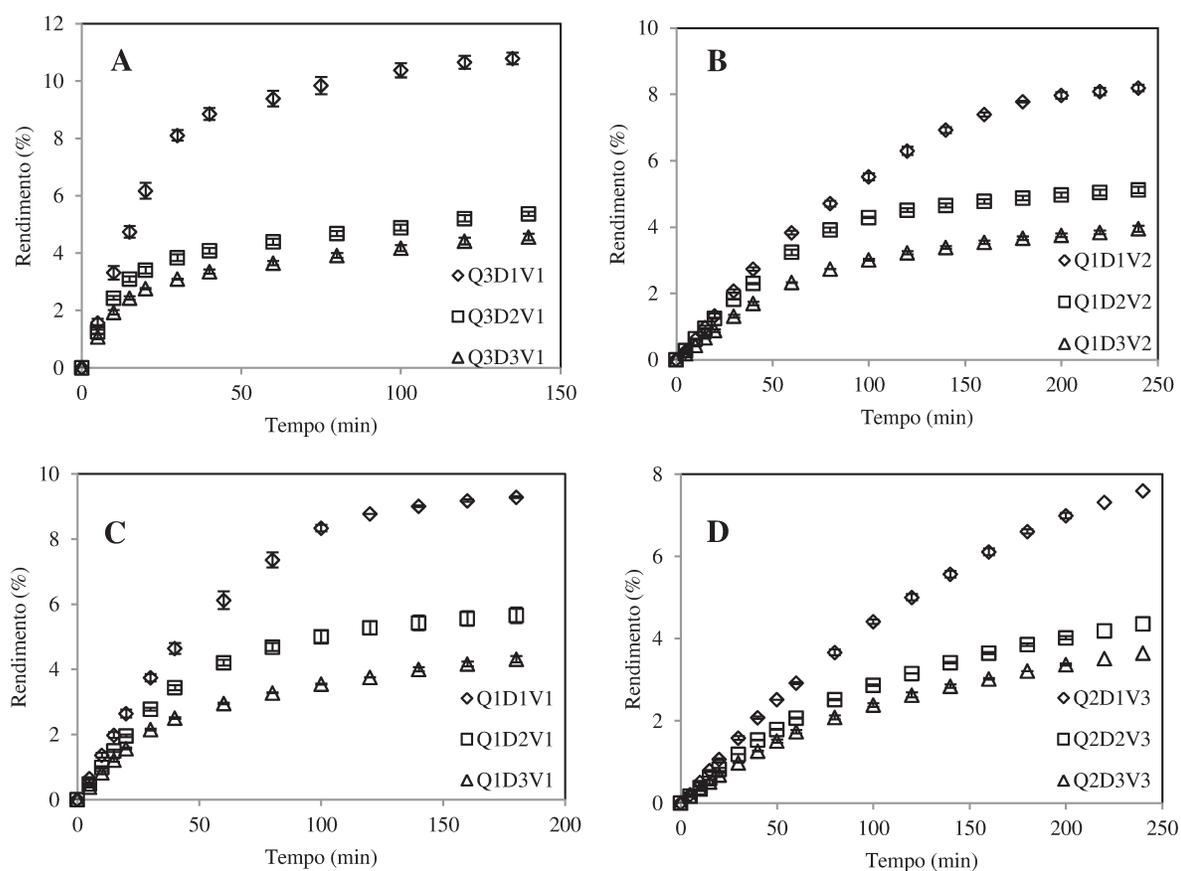


Figura 5.4 – Curvas de SFE de *Capsicum frutescens* lote 2 a 15MPa e 313 K com o efeito do diâmetro de partícula; valores das médias  $\pm$  amplitude as duplicatas: Q é a vazão do solvente: Q1= $1,7 \cdot 10^{-4}$  kg/s, Q2= $2,85 \cdot 10^{-4}$  kg/s, Q3= $4,02 \cdot 10^{-4}$  kg/s; D é o diâmetro de partícula: D1=0,44 mm, D2=0,95 mm, D3=1,42 mm; V é o volume do leito de extração: V1= $54,37 \text{ cm}^3$ ; V2= $93,09 \text{ cm}^3$ ; V3= $289,33 \text{ cm}^3$ .

5.3.1.3 Efeito da vazão de CO<sub>2</sub> supercrítico (Q<sub>i</sub>)

De modo geral, o aumento da vazão de solvente gera maiores taxas de transferência de massa nos primeiros minutos da extração, como é observado na Figura 5.5. Neste período a extração é caracterizada pela transferência de massa do soluto de fácil acesso através do fenômeno de convecção. Este mecanismo está diretamente ligado à velocidade com que o fluido escoar no interior do leito de partículas. Logo, maiores velocidades ocasionam a diminuição da espessura da camada limite mássica que envolve a partícula sólida, reduzindo a resistência externa à transferência de massa e aumentando as taxas de extração.

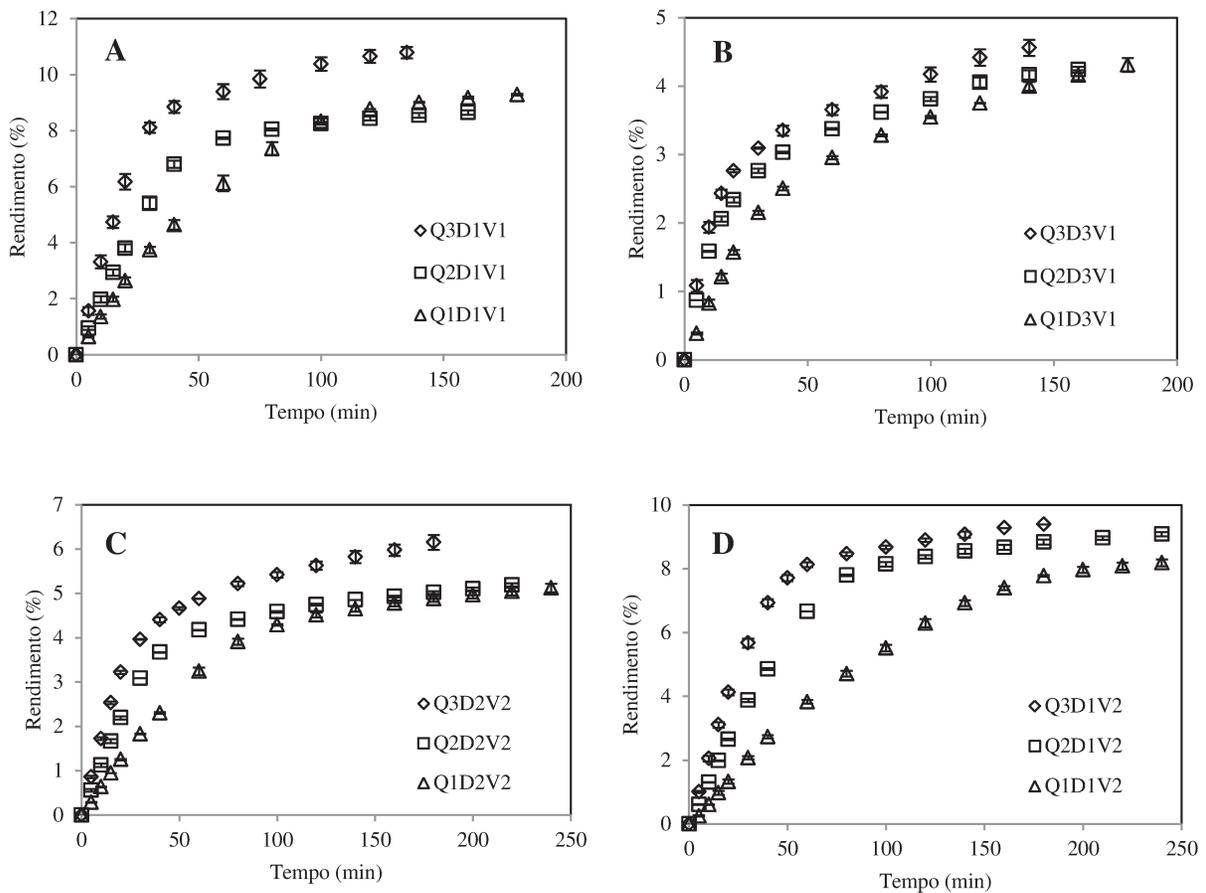


Figura 5.5 – Curvas de SFE de *Capsicum frutescens* lote 2 a 15MPa e 313 K com efeito da vazão de solvente; valores das médias  $\pm$  amplitude as duplicatas: Q é a vazão do solvente: Q1=1,7.10<sup>-4</sup> kg/s, Q2=2,85.10<sup>-4</sup> kg/s, Q3=4,02.10<sup>-4</sup> kg/s; D é o diâmetro de partícula: D1=0,44 mm, D2=0,95 mm, D3=1,42 mm; V é o volume do leito de extração: V1=54,37 cm<sup>3</sup>; V2=93,09 cm<sup>3</sup>; V3=289,33 cm<sup>3</sup>.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Algumas pequenas exceções foram observadas, como no caso da Figura 5.5 B. Não há muita diferença de transferência na massa no período CER entre as vazões de  $4,02 \cdot 10^{-4}$  kg/s ( $Q_3$ ) e de  $2,85 \cdot 10^{-4}$  kg/s ( $Q_2$ ). A diferença fica mais clara na etapa FER. Isto pode estar indicando que, nesta condição de diâmetro de partícula ( $D_3 = 0,44$  mm) e volume de leito ( $V_1 = 54,37$  cm<sup>3</sup>), a extração é limitada pela difusão intrapartícula do extrato no sólido. Isto acontece porque o processo difusivo, que exige mais tempo, não consegue manter constante a concentração de equilíbrio entre o solvente e a interface solvente-sólido. Ou seja, o processo difusivo intrapartícula deveria abastecer de soluto a superfície do sólido a uma taxa que pudesse manter constante o gradiente de concentração na interface. E este gradiente é a força motriz para a transferência de massa convectiva entre a interface e o solvente. Logo, se o caso da Figura 5.5 B for mesmo limitado pela difusão, a pouca influência da vazão é coerente.

### 5.3.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das partículas de pimenta

As Figuras 5.6 e 5.7 apresentam as imagens realizadas em microscopia eletrônica de varredura da amostra de pimenta antes (A) e após a extração (B) na condição de vazão intermediária, menor diâmetro de partícula e menor volume de leito de extração,  $Q_2 D_1 V_1$ . E as Figuras 5.9 e 5.10 são referentes ao antes (A) e após a extração (B) na condição de vazão intermediária, maior diâmetro de partícula e maior volume,  $Q_2 D_3 V_3$ .

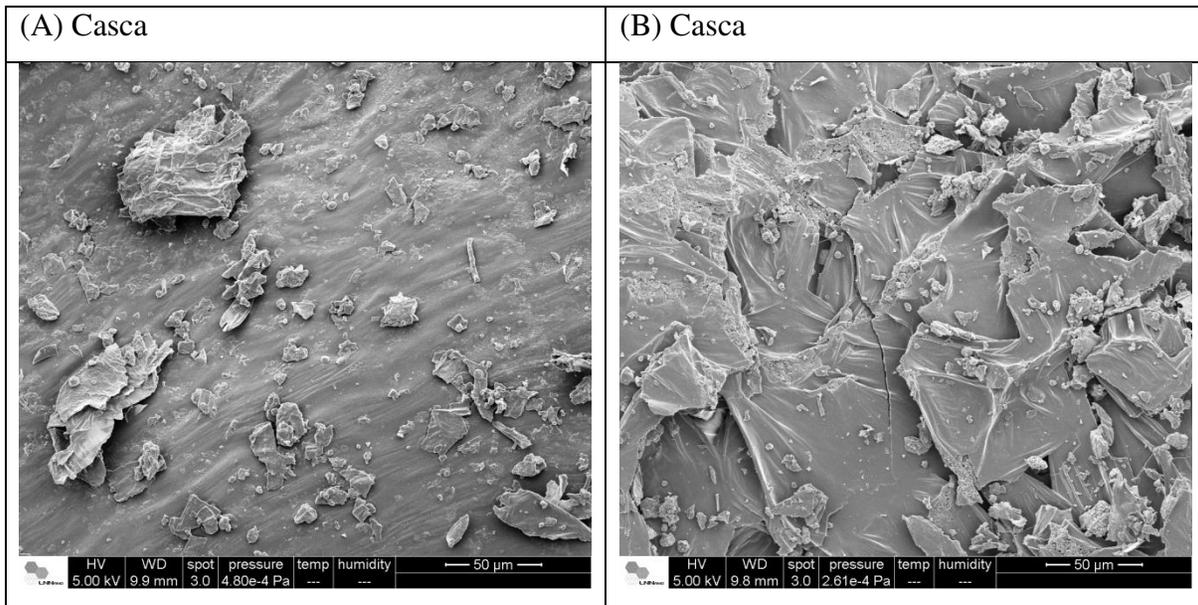


Figura 5.6 – Imagem de MEV da casca da amostra antes (A) e após a SFE (B) de *Capsicum frutescens* a 15MPa e 313 K na condição de vazão de  $2,85 \cdot 10^{-4}$  kg/s, diâmetro de partícula de 0,44 mm e volume de extração de  $54,37 \text{ cm}^3$ . A barra de escala é 50 µm.

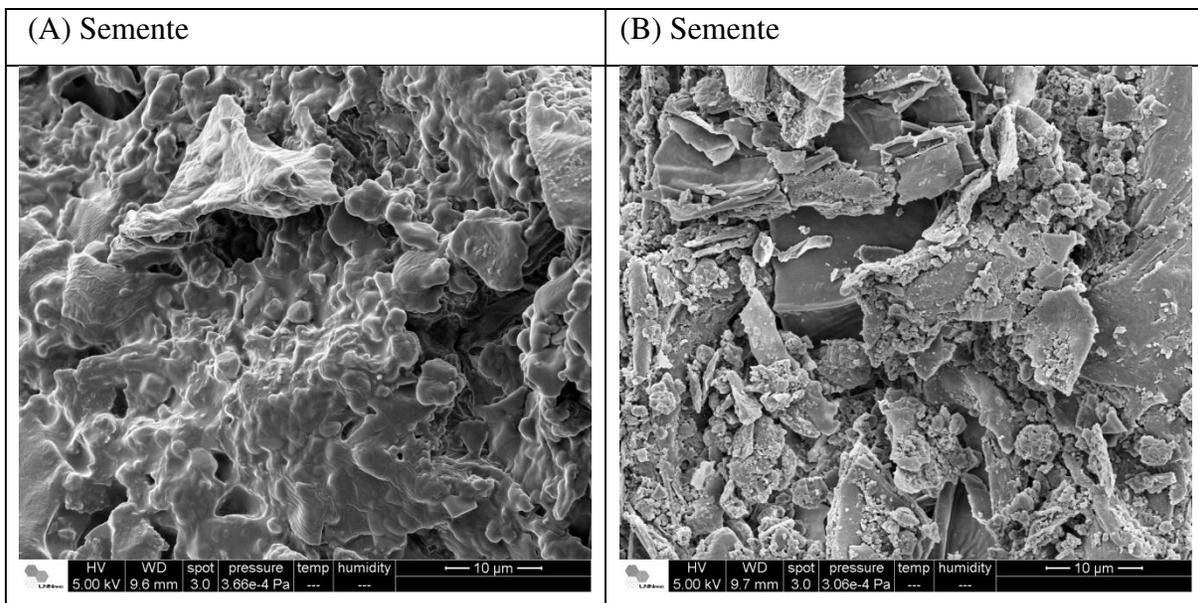


Figura 5.7 – Imagem de MEV da semente da amostra antes (A) e após a SFE (B) de *Capsicum frutescens* a 15MPa e 313 K na condição de vazão de  $2,85 \cdot 10^{-4}$  kg/s, diâmetro de partícula de 0,44 mm e volume de extração de  $54,37 \text{ cm}^3$ . A barra de escala é 10 µm.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

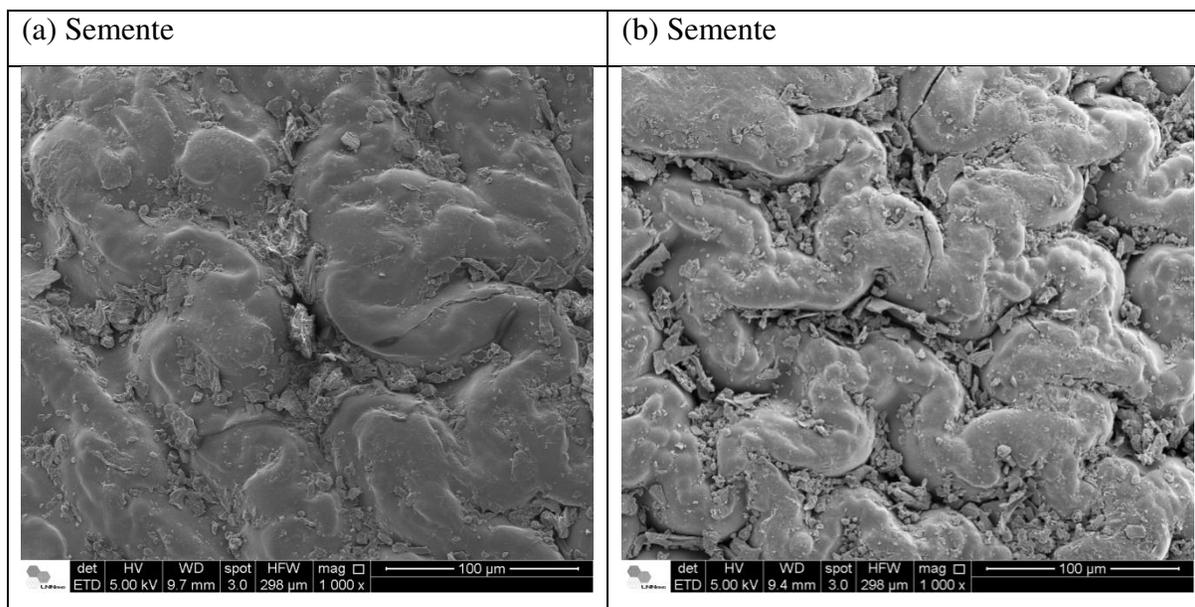


Figura 5.8 – Imagem de MEV da semente da amostra antes (A) e após a SFE (B) de *Capsicum frutescens* a 15MPa e 313 K na condição de vazão de  $2,85 \cdot 10^{-4}$  kg/s, diâmetro de partícula de 1,42 mm e volume de extração de 289,33 cm<sup>3</sup>. A barra de escala é 100 μm.

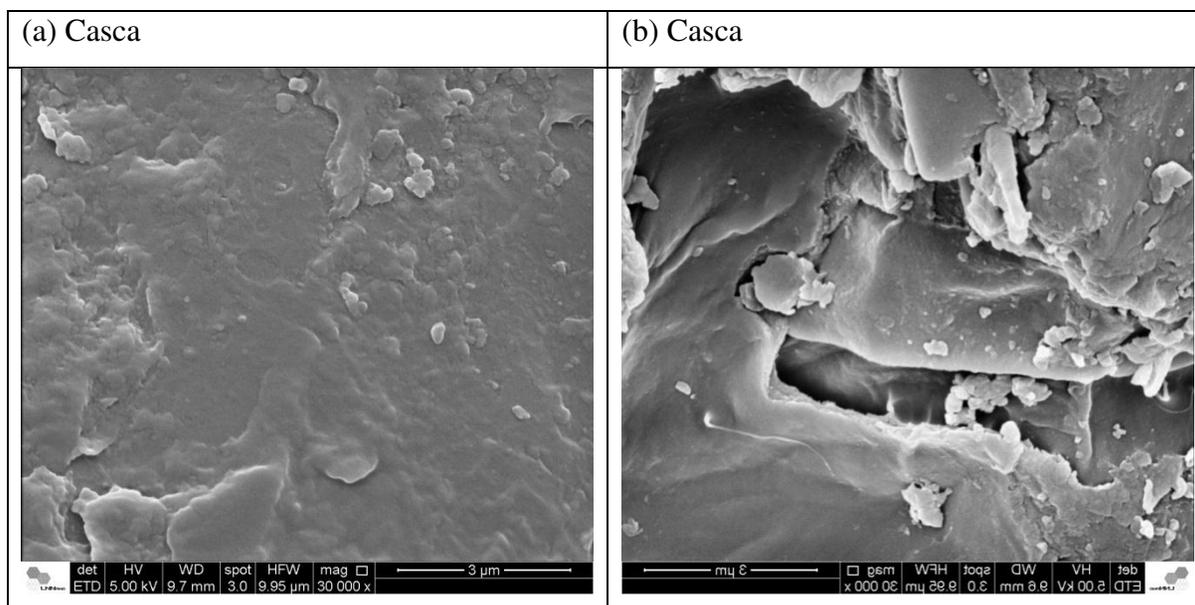


Figura 5.9 – Imagem de MEV da casca da amostra antes (A) e após a SFE (B) de *Capsicum frutescens* a 15MPa e 313 K na condição de vazão de  $2,85 \cdot 10^{-4}$  kg/s, diâmetro de partícula de 1,42 mm e volume de extração de 289,33 cm<sup>3</sup>. A barra de escala é 3 μm.

Pelo o conjunto das Figuras 5.6 a 5.9 algumas observações puderam ser feitas. Pelas imagens conclui-se que a passagem do fluido supercrítico não provoca um efeito morfológico muito grande nas partículas. Em outras palavras, não foi notado que a extração em si gere mudanças, como a ruptura das partículas. Todavia, na Figura 5.8 (semente) se

observou a presença de pequenas partículas sobre a superfície da semente. Isso é, possivelmente, material que foi removido da matéria-prima, mas que acabou aderido à superfície (Figura 5.8 B). Na Figura 5.8 A referente à matéria-prima antes da extração, não se observa essas pequenas partículas. Estas observações também foram percebidas, embora de forma, menos intensa, nas Figuras 5.6 e 5.9

Na figura 5.7 nota-se que o material, antes da extração, tem um aspecto mais “oleoso” ou “arredondado”, enquanto depois da extração ele fica mais pontudo, quebradiço, seco. Isso é um indício da presença de óleo antes da extração (e que foi removido com o CO<sub>2</sub>). O óleo é um bom condutor de calor. No processo de MEV, a amostra é submetida a alta transmissão de calor e, com a ajuda do óleo, acaba derretendo parcialmente, gerando esse aspecto menos sólido. Já depois da extração, sem a presença de óleo, o material permanece sólido.

### 5.3.2 Modelagem Matemática I – individuais

Os ajustes obtidos pela modelagem matemática das curvas individuais usando o modelo de Sovová (1994) foram visivelmente bons (Figuras 5.10 e 5.11), salvo algumas exceções (Figura 5.12). Os valores dos parâmetros ajustados, bem como de outros parâmetros calculados a partir destes, e os valores da função objetivo estão apresentados na Tabela 5.5. Todos os resultados dos valores dos parâmetros ajustados estão disponíveis nas Tabelas da Seção 8 deste trabalho.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

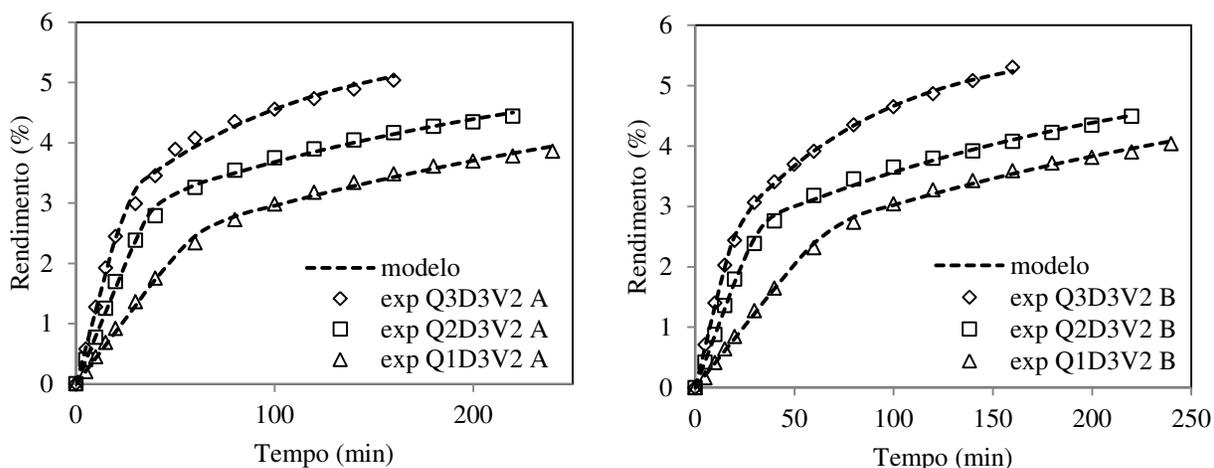


Figura 5.10 – Curvas de SFE de *Capsicum frutescens* lote 2 a 15MPa e 313 K com ajuste individual das réplicas em  $D_3$  e  $V_2$ ; A e B se referem à repetição do ensaio: Q é a vazão do solvente:  $Q_1=1,7 \cdot 10^{-4}$  kg/s,  $Q_2=2,85 \cdot 10^{-4}$  kg/s,  $Q_3=4,02 \cdot 10^{-4}$  kg/s; D é o diâmetro de partícula:  $D_3=1,42$  mm; V é o volume do leito de extração:  $V_2=93,09$  cm<sup>3</sup>.

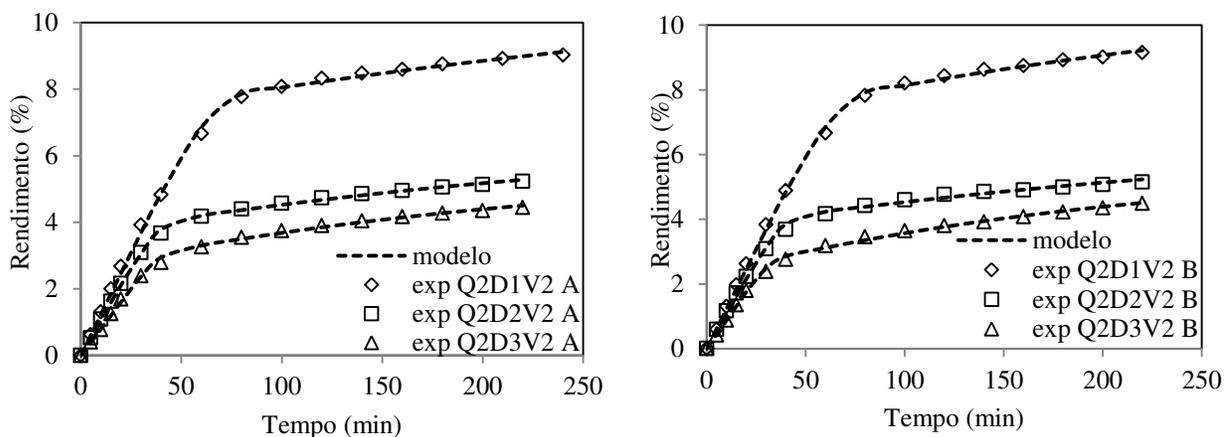


Figura 5.11 – Curvas de SFE de *Capsicum frutescens* lote 2 a 15MPa e 313 K com ajuste individual das réplicas em  $Q_2$  e  $V_2$ ; A e B se referem à repetição do ensaio: Q é a vazão do solvente:  $Q_2=2,85 \cdot 10^{-4}$  kg/s; D é o diâmetro de partícula:  $D_1=0,44$  mm,  $D_2=0,95$  mm,  $D_3=1,42$  mm; V é o volume do leito de extração:  $V_2=93,09$  cm<sup>3</sup>.

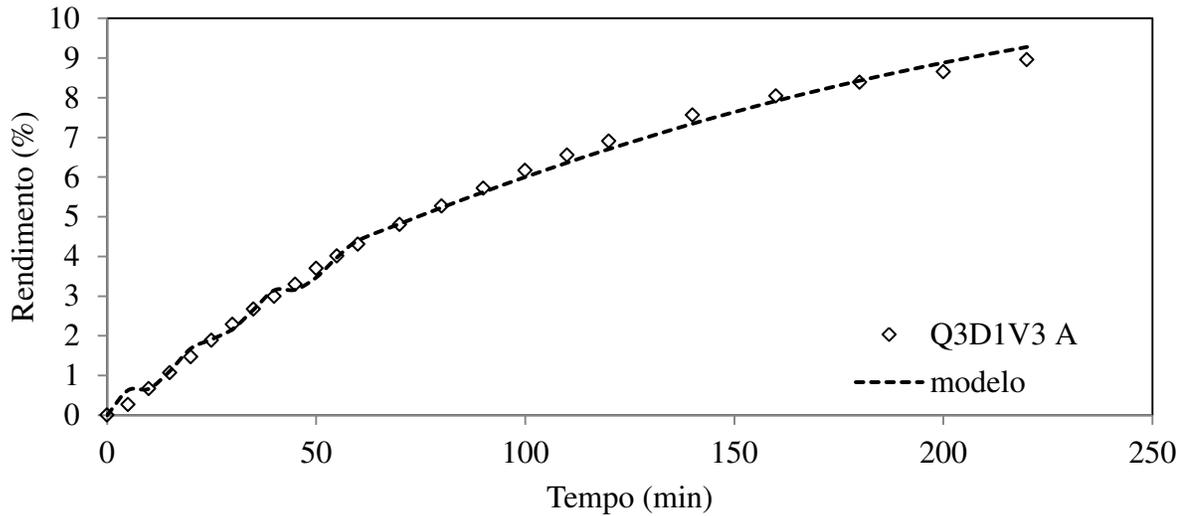


Figura 5.12 – Curva de SFE de *Capsicum frutescens* lote 2 a 15MPa e 313 K com ajuste individual das réplicas na condição Q<sub>3</sub>D<sub>1</sub>V<sub>3</sub>; A se referem à repetição do ensaio: Q é a vazão do solvente: Q<sub>3</sub>=4,02.10<sup>-4</sup> kg/s; D é o diâmetro de partícula: D<sub>1</sub>=0,44 mm; V é o volume do leito de extração: V<sub>3</sub>=289,33 cm<sup>3</sup>.

Tabela 5.5 – Resultados da modelagem matemática das curvas individuais.

EXTRAÇÃO	CONDIÇÃO	REPETIÇÃO	k <sub>YA</sub> (s <sup>-1</sup> )	k <sub>XA</sub> (s <sup>-1</sup> )	X <sub>K</sub> <sup>1</sup>	Xk/X0	t <sub>CER</sub> (min)	t <sub>FER</sub> (min)	Função objetivo
2	Q <sub>3</sub> D <sub>1</sub> V <sub>1</sub>	A	4,67.10 <sup>-2</sup>	1,65.10 <sup>-4</sup>	0,041	0,35	4,78	29,23	2,08.10 <sup>-8</sup>
		B	2,05.10 <sup>-2</sup>	1,12.10 <sup>-4</sup>	0,038	0,32	11,36	34,56	1,63.10 <sup>-9</sup>
17	Q <sub>3</sub> D <sub>3</sub> V <sub>2</sub>	A	5,25.10 <sup>-3</sup>	1,05.10 <sup>-4</sup>	0,026	0,45	17,34	34,92	2,09.10 <sup>-8</sup>
		B	6,34.10 <sup>-3</sup>	1,32.10 <sup>-4</sup>	0,031	0,54	12,03	28,03	2,78.10 <sup>-9</sup>
26	Q <sub>2</sub> D <sub>3</sub> V <sub>2</sub>	A	3,25.10 <sup>-3</sup>	4,15.10 <sup>-5</sup>	0,026	0,46	27,30	50,12	9,05.10 <sup>-9</sup>
		B	3,78.10 <sup>-3</sup>	4,63.10 <sup>-5</sup>	0,030	0,52	20,83	41,80	7,83.10 <sup>-9</sup>
27	Q <sub>1</sub> D <sub>3</sub> V <sub>2</sub>	A	1,69.10 <sup>-3</sup>	3,07.10 <sup>-5</sup>	0,031	0,55	44,22	77,59	7,34.10 <sup>-9</sup>
		B	1,55.10 <sup>-3</sup>	3,48.10 <sup>-5</sup>	0,030	0,53	49,76	84,04	5,66.10 <sup>-9</sup>
15	Q <sub>2</sub> D <sub>1</sub> V <sub>2</sub>	A	8,40.10 <sup>-3</sup>	2,48.10 <sup>-5</sup>	0,040	0,35	26,71	80,20	3,26.10 <sup>-8</sup>
		B	8,40.10 <sup>-3</sup>	3,04.10 <sup>-5</sup>	0,040	0,35	26,74	81,08	2,33.10 <sup>-8</sup>
20	Q <sub>2</sub> D <sub>2</sub> V <sub>2</sub>	A	6,17.10 <sup>-3</sup>	3,52.10 <sup>-5</sup>	0,028	0,41	19,61	51,29	5,79.10 <sup>-9</sup>
		B	6,61.10 <sup>-3</sup>	3,22.10 <sup>-5</sup>	0,027	0,40	18,55	50,57	1,57.10 <sup>-8</sup>
21	Q <sub>2</sub> D <sub>1</sub> V <sub>3</sub>	A	1,75.10 <sup>-2</sup>	6,05.10 <sup>-5</sup>	0,100	0,87	2,64	87,81	1,93.10 <sup>-7</sup>
		B	1,67.10 <sup>-2</sup>	5,83.10 <sup>-5</sup>	0,094	0,81	3,86	110,58	4,59.10 <sup>-7</sup>
12	Q <sub>1</sub> D <sub>1</sub> V <sub>3</sub>	A	2,21.10 <sup>-3</sup>	2,10.10 <sup>-5</sup>	0,101	0,87	19,97	115,22	1,12.10 <sup>-8</sup>
		B	1,70.10 <sup>-3</sup>	2,04.10 <sup>-5</sup>	0,098	0,85	30,80	138,09	1,06.10 <sup>-8</sup>
16	Q <sub>3</sub> D <sub>1</sub> V <sub>3</sub>	A	2,43.10 <sup>-2</sup>	8,56.10 <sup>-5</sup>	0,089	0,76	3,34	89,37	1,03.10 <sup>-6</sup>
		B	3,02.10 <sup>-2</sup>	8,79.10 <sup>-5</sup>	0,095	0,82	2,06	77,13	6,16.10 <sup>-7</sup>

<sup>1</sup> valor em kg de extrato/ kg de matéria-prima

O primeiro ponto a se observar na Tabela 5.5 é a função objetivo, que apresentou baixos valores, justificando os bons ajustes, à exceção da extração 16. Outro ponto que se

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

deve observar é que existe uma diferença considerável entre os valores dos parâmetros ajustados nas réplicas. Por exemplo, na extração 2 o valor de  $k_{YA}$  da repetição A é o dobro do valor da B, e o  $t_{CER}$  e  $t_{FER}$ , que são calculados a partir dos parâmetros ajustados, tiveram grandes diferenças. Era esperado que os valores dos parâmetros fossem ao menos próximos, pois como visto na Seção 5.3.1 os resultados obtidos nas réplicas tiveram ótima reprodutibilidade. Como a matéria-prima entre as repetições foi a mesma, assim como outros parâmetros do processo (volume, vazão, pressão, temperatura, massa, etc), é correto dizer que existe uma inconsistência física nestes resultados. Outra afirmação que se poder fazer é que os parâmetros ajustados têm mais significado matemático do que físico, pois correspondem aos valores que minimizaram a função objetivo de cada repetição. Este fato remete à importância da compreensão do processo quando se usa ferramentas matemáticas.

Como já era esperado para este tipo de modelagem, o valor do parâmetro  $X_K$  variou entre as condições com o mesmo diâmetro de partícula. Como dito na Seção 4.12.3, acredita-se que este parâmetro é função das características do material sólido (entre as quais o diâmetro de partícula) e das condições termodinâmicas do processo (pressão e temperatura), e que, uma vez que estes últimos fossem mantidos constantes, era esperado que o valor de  $X_K$  se mantivesse constante. Tal fato motivou a realização da modelagem matemática III.

O ajuste incomum observado na Figura 5.12, referente à condição  $Q_3D_1V_3$  A, também se repetiu na sua réplica B (extração 16) e nas réplicas da condição  $Q_2D_1V_3$  (extração 21). Uma explicação para este fato pode estar no valor dos parâmetros ajustados presentes na Tabela 5.5. Ao primeiro olhar o que mais chama a atenção é o valor baixo do tempo de extração constante,  $t_{CER}$ . Como as cinéticas foram realizadas no maior volume, o que implica em uma maior quantidade de matéria-prima, era esperado que o valor deste parâmetro fosse maior quando comparado a outra condição com volume menor (por exemplo, a extração 15). Outro ponto que chamou a atenção foi o alto valor do  $X_K/X_0$ . Porém, este fato não se restringiu apenas às extrações 21 e 16, mas também ocorreu na 12, e de modo geral em todas as extrações realizadas no volume maior,  $V_3$ . Este resultado indicaria que a maioria do soluto está dentro das partículas intactas, e desta forma só é obtido nas etapas de extração decrescente FER e período difusional DC. Isto pode até ser

verdade, porém contradiz os resultados experimentais obtidos nos volumes menores, em que o período CER, claramente distinto na cinética, obteve rendimentos de extrato maiores que estas que estas concentrações dos parâmetros ajustados de  $X_K$ . Logo, houve um problema na modelagem. Três hipóteses foram levantadas para justificar este problema:

- A existência da dispersão axial e/ou difusão radial, como discutido na Seção 5.3.1.1. A justificativa desta hipótese é que, caso realmente tenha acontecido um destes fenômenos, o modelo de Sovová (1994) seria inadequado, pois não os leva em conta;
- A cinética não ter atingido por completo o período difusional DC. Neste caso, devido à conformação da cinética, sem as etapas bem distintas entre elas, a rotina interpretou que processo difusional era dominante na extração. Isto justificaria o alto valor de  $X_K$ . Em outras palavras, é possível que o método de ajuste tenha confundido as etapas CER e FER com a etapa DC;
- A necessidade do período estático. Observando bem os três primeiros pontos experimentais da Figura 5.12, contando com o zero, é possível notar uma descontinuidade entre eles. Isto acontece quando, no início da extração que contém muita matéria-prima, o solvente que passa nos primeiros minutos não tem tempo de contato suficiente para extrair o soluto. Neste caso, é necessário adotar um curto período estático com o solvente na condição de processo antes de liberar o fluxo e iniciar a extração dinâmica. Esta hipótese justificaria o baixo tempo de extração constante, pois a rotina poderia ter interpretado esta descontinuidade dos pontos experimentais como uma mudança de uma etapa de extração.

Devido à baixa consistência dos valores físicos dos parâmetros ajustados nesta modelagem foi decidido de não se aprofundar muito na discussão deles. Também foi decidido não utilizar os resultados destas modelagens na elaboração de correlações de transferência de massa.

### 5.3.3 Modelagem matemática II – ajuste agrupado de réplicas

Para resolver o problema das diferenças observadas nos parâmetros ajustados entre as réplicas foi realizada uma modelagem matemática que ajustou um único valor de cada

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

parâmetro nas cinéticas das repetições. Em outras palavras, foi realizada uma única modelagem para cada condição de extração, usando ao mesmo tempo os dados experimentais das réplicas. Evidentemente a qualidade do ajuste diminuiu devido ao menor número de parâmetros ajustáveis (3 ao invés de 6). Contudo, o ajuste em si continua bom e o significado físico dos parâmetros foi reforçado. As Figuras 5.13 a 5.16 apresentam alguns exemplos dos ajustes e a Tabela 5.6 mostra os valores dos parâmetros ajustados e os outros parâmetros calculados a partir destes. Todos os resultados desta modelagem matemática estão disponíveis nas Tabelas da Seção 8.2.

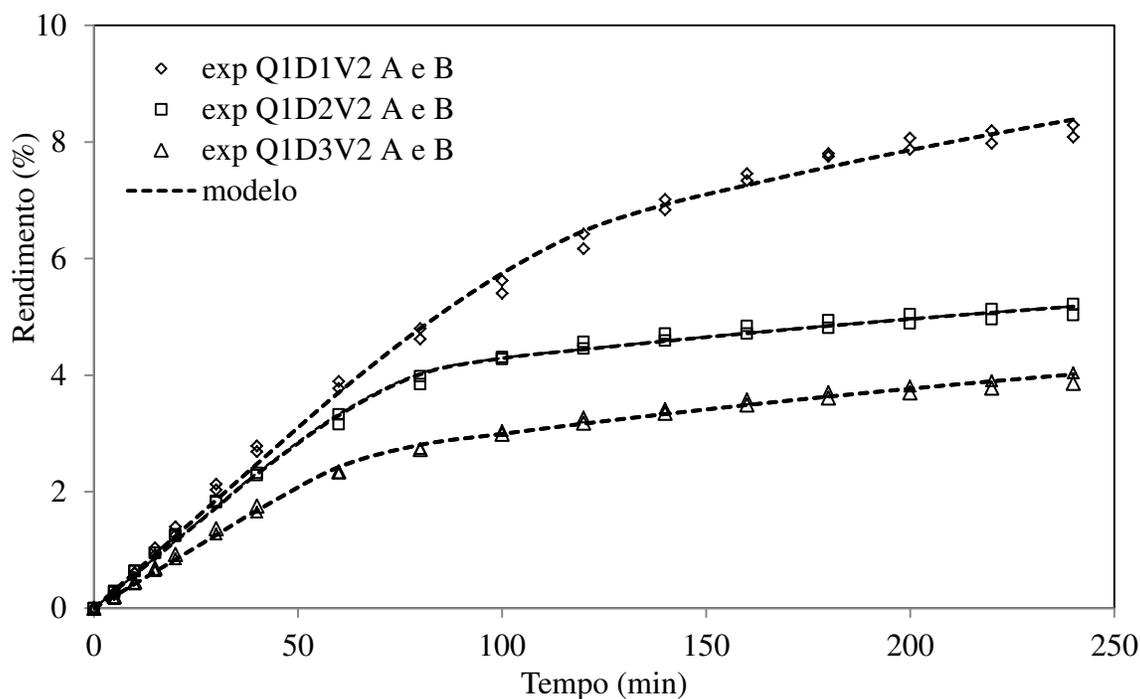


Figura 5.13 – Curvas de SFE de *Capsicum frutescens* lote 2 a 15MPa e 313 K com ajuste agrupado das réplicas em  $Q_1$  e  $V_2$ ; A e B se referem às repetições dos ensaios: Q é a vazão do solvente:  $Q_1=1,7 \cdot 10^{-4}$  kg/s, D é o diâmetro de partícula:  $D_1=0,44$  mm;  $D_2=0,95$  mm;  $D_3=1,42$  mm; V é o volume do leito de extração:  $V_2=93,09$  cm<sup>3</sup>.

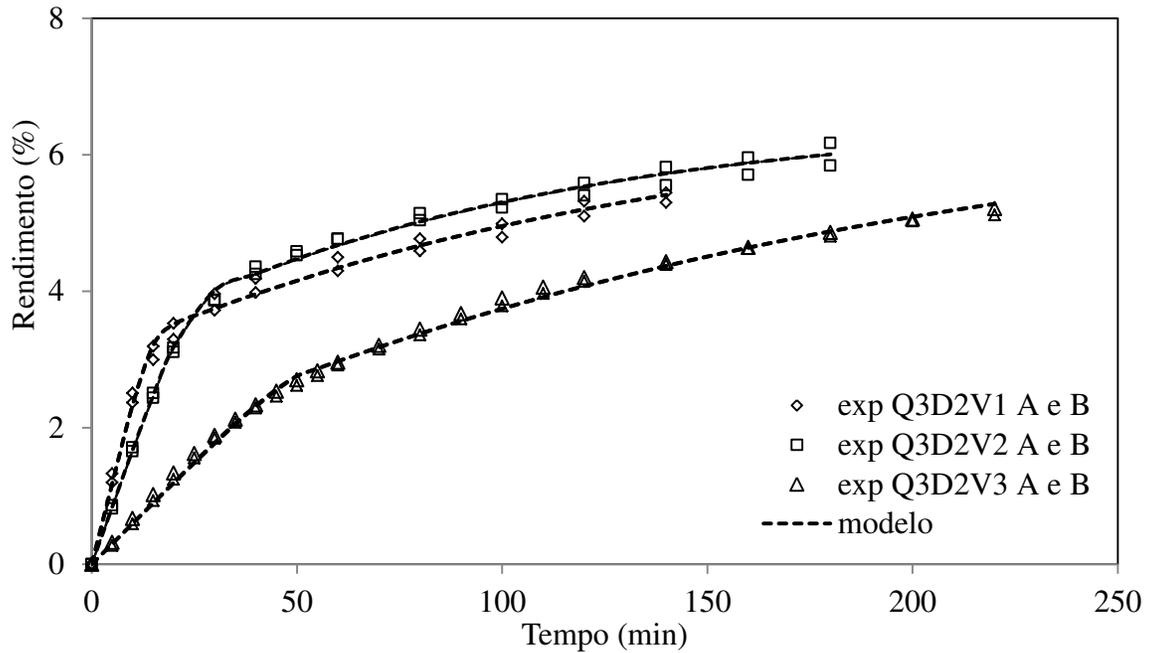


Figura 5.14 – Curvas de SFE de *Capsicum frutescens* lote 2 a 15MPa e 313 K com ajuste agrupado réplicas em  $Q_3$  e  $D_2$ ; A e B se referem às repetições dos ensaios: Q é a vazão do solvente:  $Q_3=4,02 \cdot 10^{-4}$  kg/s; D é o diâmetro de partícula:  $D_2=0,95$  mm; V é o volume do leito de extração:  $V_1=54,37$  cm<sup>3</sup>;  $V_2=93,09$  cm<sup>3</sup>;  $V_3=289,33$  cm<sup>3</sup>.

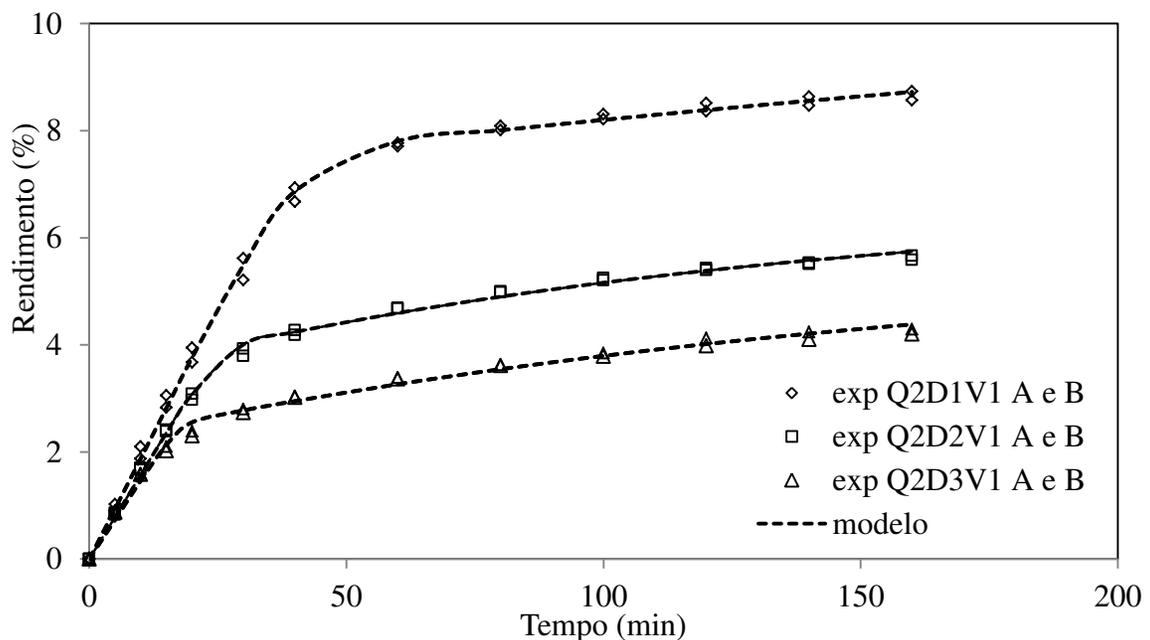


Figura 5.15 – Curvas de SFE de *Capsicum frutescens* lote 2 a 15MPa e 313 K com ajuste agrupado réplicas em  $Q_2$  e  $V_1$ ; A e B se referem às repetições dos ensaios: Q é a vazão do solvente:  $Q_2=2,85 \cdot 10^{-4}$  kg/s; D é o diâmetro de partícula:  $D_1=0,44$  mm,  $D_2=0,95$  mm,  $D_3=1,42$  mm; V é o volume do leito de extração:  $V_1=54,37$  cm<sup>3</sup>.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

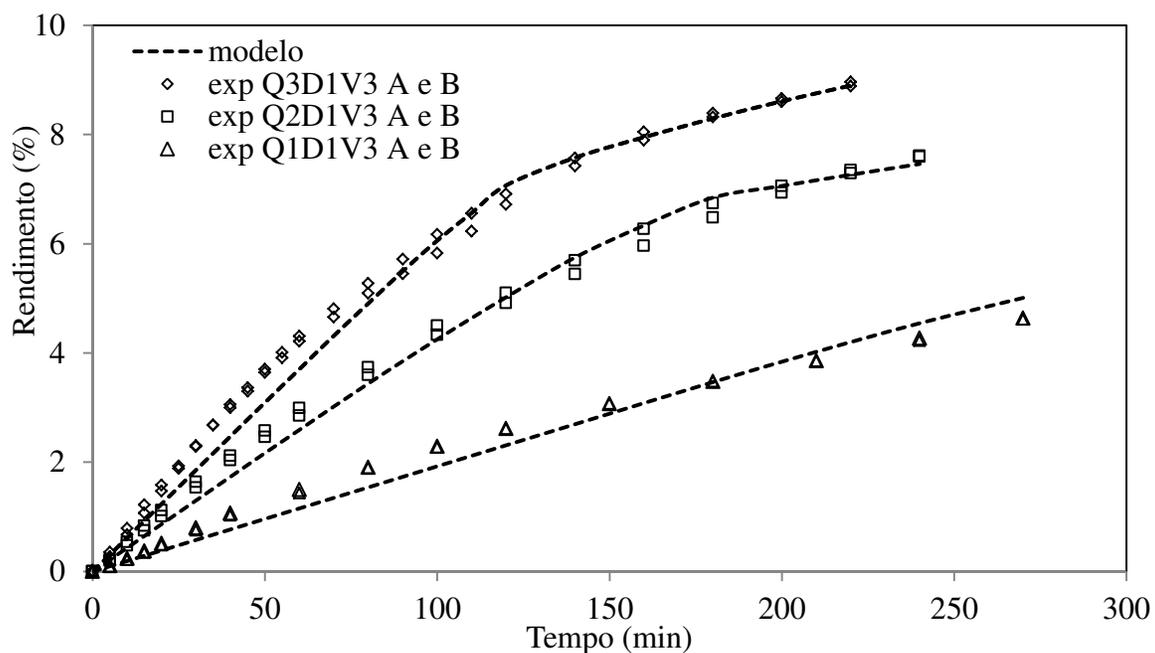


Figura 5.16 – Curvas de SFE de *Capsicum frutescens* lote 2 a 15MPa e 313 K com ajuste agrupado réplicas em  $D_1$  e  $V_3$ ; A e B se referem às repetições dos ensaios; Q é a vazão do solvente:  $Q_1=1,7 \cdot 10^{-4}$  kg/s,  $Q_2=2,85 \cdot 10^{-4}$  kg/s,  $Q_3=4,02 \cdot 10^{-4}$  kg/s; D é o diâmetro de partícula:  $D_1=0,44$  mm; V é o volume do leito de extração:  $V_3=289,33$  cm<sup>3</sup>.

Tabela 5.6 – Resultados da modelagem matemática com um ajuste único das réplicas.

EXTRAÇÃO	CONDIÇÃO	REPETIÇÃO	$k_{YA}$ (s <sup>-1</sup> )	$k_f$ (m/s)	$k_{XA}$ (s <sup>-1</sup> )	$k_s$ (m/s)	$De$ (m <sup>2</sup> /s)	$X_K$	$X_K/X_0$	$t_{CER}$ (min)	$t_{FER}$ (min)	$t_{FER} - t_{CER}$ (min)	Bi	Função objetivo
5	Q <sub>2</sub> D <sub>1</sub> V <sub>1</sub>	A	1,04.10 <sup>-2</sup>	2,28.10 <sup>-6</sup>	2,66.10 <sup>-5</sup>	5,81.10 <sup>-9</sup>	2,54.10 <sup>-13</sup>	0,0407	0,35	21,46	52,61	31,16	1959,48	2,14.10 <sup>-8</sup>
		B								21,45	52,61	31,16		
7	Q <sub>2</sub> D <sub>2</sub> V <sub>1</sub>	A	7,18.10 <sup>-3</sup>	3,41.10 <sup>-6</sup>	7,58.10 <sup>-5</sup>	3,60.10 <sup>-8</sup>	3,43.10 <sup>-12</sup>	0,0281	0,42	16,19	33,64	17,45	473,72	1,09.10 <sup>-8</sup>
		B								16,19	33,46	17,27		
6	Q <sub>2</sub> D <sub>3</sub> V <sub>1</sub>	A	6,01.10 <sup>-3</sup>	4,44.10 <sup>-6</sup>	5,74.10 <sup>-5</sup>	4,24.10 <sup>-8</sup>	6,04.10 <sup>-12</sup>	0,0316	0,56	12,00	22,84	10,83	523,82	1,61.10 <sup>-8</sup>
		B								12,01	22,96	10,96		
4	Q <sub>3</sub> D <sub>2</sub> V <sub>1</sub>	A	1,16.10 <sup>-2</sup>	5,50.10 <sup>-6</sup>	7,28.10 <sup>-5</sup>	3,45.10 <sup>-8</sup>	3,29.10 <sup>-12</sup>	0,0337	0,50	8,59	19,15	10,57	797,30	2,00.10 <sup>-8</sup>
		B								8,60	19,16	10,56		
14	Q <sub>3</sub> D <sub>2</sub> V <sub>2</sub>	A	1,25.10 <sup>-2</sup>	5,75.10 <sup>-6</sup>	1,01.10 <sup>-4</sup>	4,66.10 <sup>-8</sup>	4,45.10 <sup>-12</sup>	0,0294	0,44	9,05	31,35	22,29	616,25	4,66.10 <sup>-8</sup>
		B								9,05	31,63	22,57		
19	Q <sub>3</sub> D <sub>2</sub> V <sub>3</sub>	A	6,22.10 <sup>-3</sup>	2,95.10 <sup>-6</sup>	6,34.10 <sup>-5</sup>	3,01.10 <sup>-8</sup>	2,87.10 <sup>-12</sup>	0,0448	0,67	10,68	60,08	49,40	490,21	4,59.10 <sup>-7</sup>
		B								10,68	59,36	48,68		
12 <sup>1</sup>	Q <sub>1</sub> D <sub>1</sub> V <sub>3</sub>	A	9,09.10 <sup>-4</sup>	1,99.10 <sup>-7</sup>	7,00.10 <sup>-6</sup>	1,53.10 <sup>-9</sup>	6,69.10 <sup>-14</sup>	0,0557	0,48	197,19	424,26	227,08	648,94	2,86.10 <sup>-6</sup>
		B								197,20	422,94	225,73		
21 <sup>1</sup>	Q <sub>2</sub> D <sub>1</sub> V <sub>3</sub>	A	3,54.10 <sup>-3</sup>	7,73.10 <sup>-7</sup>	2,41.10 <sup>-5</sup>	5,26.10 <sup>-9</sup>	2,30.10 <sup>-13</sup>	0,0557	0,48	50,66	198,25	147,59	733,82	3,17.10 <sup>-6</sup>
		B								50,66	202,78	152,11		
16 <sup>1</sup>	Q <sub>3</sub> D <sub>1</sub> V <sub>3</sub>	A	6,85.10 <sup>-3</sup>	1,50.10 <sup>-6</sup>	5,27.10 <sup>-5</sup>	1,15.10 <sup>-8</sup>	5,04.10 <sup>-13</sup>	0,0556	0,48	26,16	140,90	114,74	650,56	9,03.10 <sup>-6</sup>
		B								26,16	140,95	114,79		
24	Q <sub>1</sub> D <sub>1</sub> V <sub>2</sub>	A	3,19.10 <sup>-3</sup>	6,96.10 <sup>-7</sup>	3,83.10 <sup>-5</sup>	8,37.10 <sup>-9</sup>	3,66.10 <sup>-13</sup>	0,0561	0,48	55,78	138,48	82,71	415,92	1,51.10 <sup>-7</sup>
		B								55,78	138,80	83,02		
25	Q <sub>1</sub> D <sub>2</sub> V <sub>2</sub>	A	2,94.10 <sup>-3</sup>	1,35.10 <sup>-6</sup>	3,31.10 <sup>-5</sup>	1,52.10 <sup>-8</sup>	1,45.10 <sup>-12</sup>	0,0271	0,41	41,75	96,19	54,45	443,96	4,28.10 <sup>-8</sup>
		B								41,75	95,13	53,38		
27	Q <sub>1</sub> D <sub>3</sub> V <sub>2</sub>	A	1,61.10 <sup>-3</sup>	1,17.10 <sup>-6</sup>	3,27.10 <sup>-5</sup>	2,37.10 <sup>-8</sup>	3,38.10 <sup>-12</sup>	0,0307	0,54	47,29	81,41	34,13	245,97	2,38.10 <sup>-8</sup>
		B								47,28	80,88	33,60		

<sup>1</sup> Modelagens realizadas restringindo o valor do parâmetro  $X_K$

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores da função objetivo foram maiores que os obtidos na modelagem das curvas individuais, contudo os ajustes continuaram muito bons. Outro ponto que se observa na Tabela 5.6 é que, embora tenha havido um valor de cada parâmetro ajustado, obteve-se valores ligeiramente diferentes nos tempos das etapas de extração. Isto indica que este tipo de modelagem leva em conta as pequenas diferenças experimentais entre as réplicas.

### 5.3.3.1 Efeito do diâmetro de partícula nos parâmetros ajustados

A Figura 5.13 apresenta os ajustes das extrações 24, 25 e 27, em que se pode notar o efeito do diâmetro de partícula na menor vazão e no volume intermediário. De forma sucinta, quanto menor diâmetro de partícula, maior é a taxa de transferência de massa. Contudo, de forma mais técnica, pode-se explicar este comportamento através dos valores dos parâmetros ajustados destas extrações na Tabela 5.6. O parâmetro  $k_{YA}$ , ligado à transferência de massa convectiva, aumentou com a diminuição do diâmetro de partícula. Este resultado era esperado, pois como discutido na Seção 5.3.1.2, partículas menores possuem maior relação superfície/volume, o que confere maior superfície de contato total com o solvente no leito de extração. O parâmetro  $k_{XA}$ , ligado ao processo difusivo, também aumentou com a diminuição do diâmetro de partícula, mesmo que ligeiramente.

Continuando nestas mesmas extrações, quando se compara o efeito do diâmetro de partícula usando os parâmetros calculados a partir dos parâmetros ajustados, observa-se que as tendências mudam. Por exemplo, o coeficiente convectivo  $k_f$ , aumenta de  $D_3$  para  $D_2$  e depois diminui em  $D_1$ . O coeficiente efetivo de difusão intrapartícula  $D_e$  segue o caminho inverso ao obtido pelo  $k_{XA}$ , ou seja, aumenta com o diâmetro de partícula. A explicação para este fato se deve ao diâmetro de partícula, conforme as Equações 5.1 e 5.2:

$$k_f = \frac{k_{YA} * d_p}{6(1 - \varepsilon)} \quad 5.1$$

$$D_e = \frac{k_{XA} * d_p^2}{60(1 - \varepsilon)} \quad 5.2$$

Pelas Equações 5.1 e 5.2, a primeira explicação é simplesmente matemática. Para maiores diâmetros, maiores são os valores dos parâmetros. Contudo, relacionando o

significado físico destes parâmetros aos resultados obtidos nas cinéticas, pode-se dizer que existe uma inconsistência. No entanto a explicação é simples: os cálculos são feitos considerando as partículas perfeitamente esféricas, o que não é a realidade do leito, como até foi constatado com as Figuras 5.6 a 5.9 da Seção 5.3.1.4 que apresenta as imagens feitas em MEV. Logo, pode-se dizer que ao fazer esta consideração da esfericidade perfeita comete-se uma superestimação do leito de partículas, aumentando a superfície real de contato entre solvente e partícula. Por este motivo, é mais interessante comparar diretamente os parâmetros  $k_{YA}$  e  $k_{XA}$ , cujos valores levam em conta a área específica da partícula ( $a_0$ ). Por outro lado, por mais que os valores calculados de  $k_f$ ,  $k_s$  e  $D_e$  apresentem esta inconsistência, não se deve desprezá-los, pois ainda assim seus valores retratam o comportamento das cinéticas de extração. Além disso, em comparações de cinéticas com o mesmo diâmetro de partícula as tendências observadas nestes parâmetros seguem o mesmo padrão de  $k_{YA}$  e  $k_{XA}$ .

Uma forma de comparar o fenômeno de transferência de massa da SFE levando em conta os dois mecanismos envolvidos é através do número de Biot mássico,  $Bi$ . Este adimensional relaciona a resistência interna à difusão que o soluto encontra no interior da partícula à resistência ao fenômeno convectivo de transferência de massa, que ocorre externamente ao meio difusivo. O número de Biot é calculado segundo a Equação 5.3 (CREMASCO, 2002).

$$Bi = \frac{k_f * d_p}{K * 2 * D_e} \quad 5.3$$

onde:  $K$  é o coeficiente de partição

Como não se encontrou o valor de  $K$  para o sistema estudado, decidiu-se calcular o número de Biot sem ele, conforme a Equação 5.4. Outros autores também usaram esta configuração (DEL VALLE, NAPOLITANO e FUENTES, 2000; DEL VALLE e URREGO, 2012; HUANG, SHI e JIANG, 2012). Desta forma, a comparação de seus valores ficou restringido à apenas ao conjunto de dados deste trabalho.

$$Bi = \frac{k_f * d_p}{2 * D_e} \quad 5.4$$

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Um ponto interessante é que Bi pode ser reformulado, ficando apenas em função dos parâmetros ajustados  $k_{YA}$  e  $k_{XA}$ , eliminando o efeito da superestimação do leito de partículas. Usando as Equações 5.1 e 5.2 em 5.4, tem-se:

$$Bi = \frac{5 * k_{YA}}{k_{XA}} \quad 5.5$$

Assim, voltando às comparações nas extrações 24, 25 e 27, claramente o valor de Biot para a extração 27 é menor que os demais, o que reflete em uma maior resistência externa a transferência de massa comparada às demais. Isto pode ser observado pela menor taxa de extração no período CER. A proximidade dos valores de Biot entre as extrações 24 e 25 é decorrente da similaridade de seus respectivos parâmetros ajustados,  $k_{YA}$  e  $k_{XA}$ .

Quanto ao parâmetro ajustado  $X_K$ , o maior valor foi observado no menor diâmetro de partícula. Este resultado não surpreende devido ao alto valor de  $X_0$  neste diâmetro. Porém, como a quantidade de material extraível varia em função do diâmetro de partícula, é mais interessante fazer a comparação de  $X_K$  em relação ao seu respectivo  $X_0$ . Desta forma, o diâmetro maior,  $D_3$ , apresentou a maior fração de soluto no interior das partículas.

O tempo de extração à taxa constante,  $t_{CER}$ , mostrou-se coerente com os resultados dos parâmetros ajustados. A extração 24, com o diâmetro de partícula menor,  $D_1$ , precisou de mais tempo nesta etapa devido à sua maior quantidade de material facilmente extraível. A extração 25, com o diâmetro de partícula intermediário, precisou do menor tempo para terminar esta etapa por ter uma quantidade menor de extrato e ao mesmo tempo um  $k_{YA}$  próximo ao da extração precedente. E a extração 27, com diâmetro de partícula maior,  $D_3$ , teve o tempo intermediário, consequência da relação menor  $k_{YA}$  e menor quantidade de extrato de fácil acesso.

Outro conjunto de cinéticas que apresenta o efeito do tamanho de partícula está na Figura 5.15, referente às extrações 5, 7 e 6. O comportamento cinético é semelhante ao da Figura 5.13, porém possui suas particularidades. Como esperado, o coeficiente ligado a convecção,  $k_{YA}$ , aumentou nos diâmetros menores. O coeficiente relacionado ao processo difusional,  $k_{XA}$ , apresentou uma tendência diferente. Ele aumentou entre o menor e o

intermediário diâmetro de partícula ( $D_1$  e  $D_2$ ) e diminuiu entre o intermediário e o maior diâmetro ( $D_2$  e  $D_3$ ). A relação  $X_K/X_0$  mostrou-se coerente, com menor valor no menor diâmetro de partícula. O tempo de extração constante,  $t_{CER}$ , assim como o tempo de extração decrescente,  $t_{FER}$ , variaram conforme a disponibilidade de extrato, ou seja, maiores valores nos menores diâmetros. E por fim, outro dado interessante foi os valores de Biot, notoriamente aquele da extração 5, cujo valor extremamente alto indica uma extração controlada pela resistência à transferência de massa difusional. Este valor é, portanto, consequência alto valor de  $k_{YA}$  e com baixo valor de  $k_{XA}$ .

Outro ponto que pode ser notado é a clara diferença do valor de  $X_K$  quando se compara as extrações 5 e 24, ambas realizadas no mesmo diâmetro de partícula. O mesmo acontece, em geral, nas outras cinéticas mantendo o mesmo valor de diâmetro. Novamente a modelagem não levou em conta esta característica física da matéria-prima.

Vale ressaltar que a questão do cálculo de  $k_f$ , discutida parágrafos anteriores, nas páginas 78 e 79, não influenciou a modelagem matemática para a obtenção de uma nova correlação entre os números adimensionais Sherwood, Reynolds e Schimdt. Isto se deve à manutenção da sua fórmula ou critério de cálculo, e é justamente a repetição deste mesmo critério que impede que haja uma influência negativa nos ajustes das novas correlações. Prova disso são os bons resultados obtidos, que serão discutidos ao longo de toda Seção 5.4 deste trabalho.

### 5.3.3.2 Efeito do volume de extração nos parâmetros ajustados

A Figura 5.14 apresenta um exemplo do efeito do volume de extração. As curvas referem-se às extrações 4, 14 e 19 na Tabela 5.6. Segundo a variação do volume, os parâmetros  $k_{YA}$  e  $k_{XA}$  seguiram a mesma tendência. Ou seja, seus valores aumentaram ente o volume menor ( $V_1$ ) e o intermediário ( $V_2$ ) e diminuíram entre o volume intermediário ( $V_2$ ) e o maior volume ( $V_3$ ). No entanto, foram observadas maiores taxas de extração durante a etapa CER no menor volume ( $V_1$ ), cujo o fenômeno de extração está relacionada ao parâmetro  $k_{YA}$ . Para explicar estas observações, basta verificar o valor de Biot. Ele é maior nos menores volumes, o que indica ao mesmo tempo menor resistência externa à transferência de massa e maior controle do processo difusivo na extração. Isto justifica o

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

fato da curva do período difusional ter apresentado menor inclinação no menor volume. De modo geral, em outras condições em que se variou apenas o volume, o número de Biot foi maior nos menores volumes. Isto indica que, nas condições estudadas, volumes menores apresentam menores resistências externas à transferência de massa.

Assim como aconteceu na modelagem I, o parâmetro ajustado  $X_K$  apresentou altos valores no volume maior,  $V_3$ . Em alguns casos, como por exemplo, a condição  $Q_2D_1V_3$  seu valor indicava que cerca de 95 % do extrato estava no interior das partículas. Para tentar compreender melhor o que estava levando a estes ajustes incoerentes, foi realizada uma nova modelagem nesta mesma condição. A diferença foi que, desta vez, foram acrescentados aos dados experimentais pontos extrapolados da cinética seguindo a tendência de decaimento da massa extraída ao longo do tempo. O resultado deste novo ajuste está apresentado na Figura 5.17.

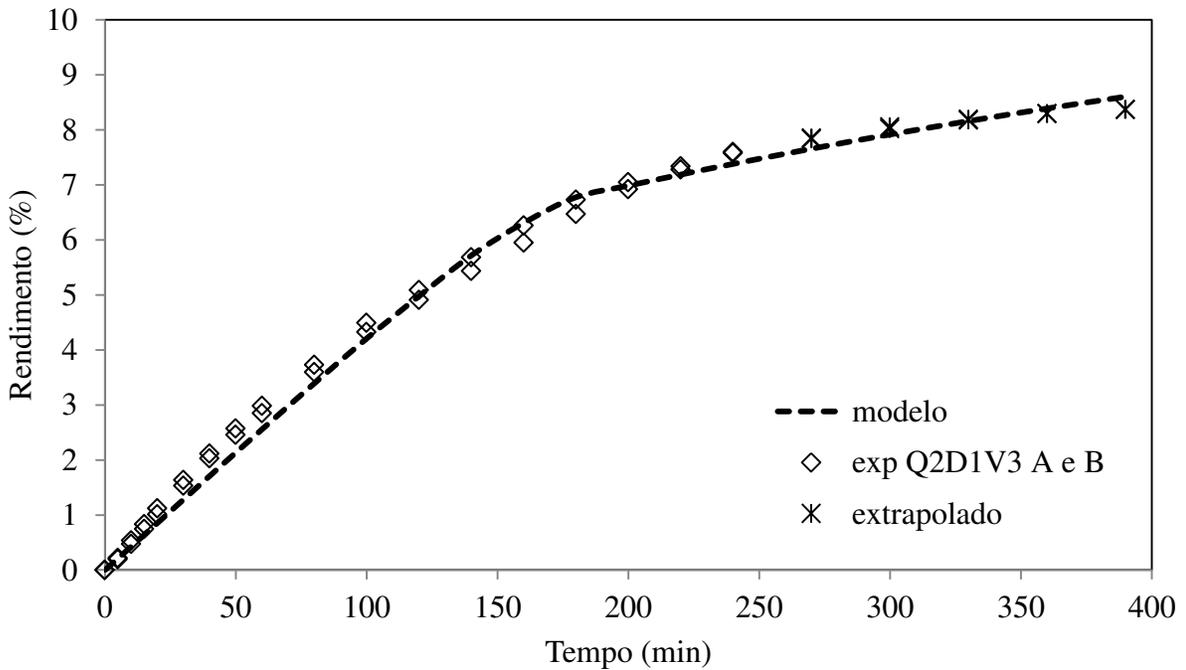


Figura 5.17 – Ajuste da curva de SFE de *Capsicum frutescens* lote 2 a 15MPa e 313 K com ajuste agrupado réplicas usando dados extrapolados, na condição  $Q_2D_1V_3$ ; A e B se referem às repetições dos ensaios: Q é a vazão do solvente:  $Q_2=2,85 \cdot 10^{-4}$  kg/s; D é o diâmetro de partícula:  $D_1=0,44$  mm; V é o volume do leito de extração:  $V_3=289,33$  cm<sup>3</sup>.

O valor da função objetivo foi de  $3,17 \cdot 10^{-6}$ , que pode ser considerado baixo, o que justifica o bom ajuste. O ponto interessante foi o novo valor de  $X_K$ , que foi de 0,0568 ( $X_K/X_0 = 0,49$ ). Os parâmetros  $k_{YA}$  e  $k_{XA}$  se ajustaram nos valores de  $3,85 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  e  $2,33 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ , respectivamente. Estes resultados indicam que, de fato, o método de ajuste tinha se confundido entre as etapas de extração. E o motivo disso, segundo foi observado nesta modelagem da curva extrapolada, foi a falta de mais pontos experimentais, de forma que a etapa difusional estivesse mais evidente.

Para tentar contornar um pouco este problema, foram realizadas outras três modelagens matemáticas nas condições  $Q_1D_1V_3$ ,  $Q_2D_1V_3$  e  $Q_3D_1V_3$ , mantendo seus dados originais. Porém, a faixa de ajuste de  $X_K$  foi restringida entre 0 e 0,056. Os resultados dos ajustes e dos parâmetros estão apresentados na Figura 5.16 e na Tabela 5.6. A discussão dos mesmos se encontra na Seção seguinte, na qual também se discutirá o efeito da vazão de solvente.

### 5.3.3.3 Efeito da vazão de solvente nos parâmetros ajustados

De modo geral o aumento da vazão de solvente provocou maiores valores de  $k_{YA}$  e  $k_{XA}$ . Um exemplo deste efeito está apresentado na Figura 5.16. As curvas são referentes às extrações 12, 21 e 16 e seus parâmetros ajustados estão apresentados na Tabela 5.16. Vale recordar que as modelagens matemáticas destas curvas foram realizadas restringindo o valor de  $X_K$  com o objetivo de obter valores de parâmetros mais condizentes com a realidade. Assim, os ajustes aos pontos experimentais foram considerados satisfatórios, assim como os valores dos parâmetros ajustados.

O efeito da vazão seguiu a mesma tendência observada em outras cinéticas. Como esperado, o tempo de extração constante,  $t_{CER}$ , diminuiu com o aumento da vazão. Como discutido em Seções anteriores, esta etapa é caracterizada pela extração do soluto de fácil acesso através do fenômeno convectivo. E como este fenômeno depende do movimento do fluido, já era esperado que em vazões maiores, o que implica em velocidade intersticial maior, tenha-se obtido maiores coeficientes convectivos. Logo, é natural que  $t_{CER}$  diminua com o aumento da vazão, pois se extrai mais soluto por tempo.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.3.4 Modelagem matemática III – modelagens múltiplas

Esta nova modelagem foi realizada para reforçar o significado físico dos parâmetros ajustados, tentando contornar as inconsistências observadas nas modelagens I e II. Vale recordar que estas inconsistências foram: diferentes valores do mesmo parâmetro nas réplicas; e diferentes valores da concentração do soluto na partícula,  $X_K$ , entre cinéticas do mesmo diâmetro de partícula. Logo, foi mantida, em parte, a estratégia da modelagem II, ajustando um único valor dos parâmetros para as réplicas. A diferença desta vez foi que o parâmetro  $X_K$  foi “amarrado” entre as cinéticas de mesmo diâmetro de partícula. Portanto, foram realizadas apenas três modelagens. E em cada modelagem foram usados, ao mesmo tempo, todos os dados experimentais das cinéticas com o mesmo diâmetro de partícula. E mais uma vez, a redução do número total de parâmetros ajustáveis (ao total 162 parâmetros para a modelagem I, 81 para a modelagem II e apenas 56 para esta modelagem) resultou em um aumento da função objetivo, caracterizando uma maior disparidade entre a curva experimental e a ajustada. O conjunto destas três modelagens usando todos os dados experimentais foi denominado “modelagem múltipla completa”.

Como ao longo da modelagem I e II se perceberam algumas incoerências nos ajustes envolvendo o volume de extração  $V_3$ , foi decidido realizar outra modelagem múltipla. Esta nova modelagem seguiu os mesmos princípios da anterior, ou seja, uma única modelagem para cada diâmetro de partícula. Porém, se excluíram os dados experimentais das cinéticas realizadas no volume maior,  $V_3$ . Estas três modelagens foram denominadas “modelagem múltipla sem  $V_3$ ”.

Portanto, esta Seção está dividida em duas partes. A primeira parte apresentará e discutirá os resultados da modelagem múltipla completa. E a segunda parte fará o mesmo para a modelagem múltipla sem  $V_3$ .

#### 5.3.4.1 Modelagem múltipla completa

Os resultados desta modelagem variaram em cada diâmetro de partícula. Os ajustes nos diâmetros  $D_2$  e  $D_3$  apresentarem menores disparidades aos dados experimentais. Enquanto isso, os ajustes no diâmetro  $D_1$  foram menos satisfatórios. Embora os ajustes

tenham sido relativamente bons, os parâmetros ajustados apresentaram baixa confiabilidade, pois boa parte deles contraria os resultados experimentais.

As Figuras 5.18, 5.19 e 5.20 mostram alguns exemplos de ajustes em cada diâmetro de partícula. E a Tabela 5.7 apresenta os parâmetros ajustados das curvas referentes às Figuras, além de outros.

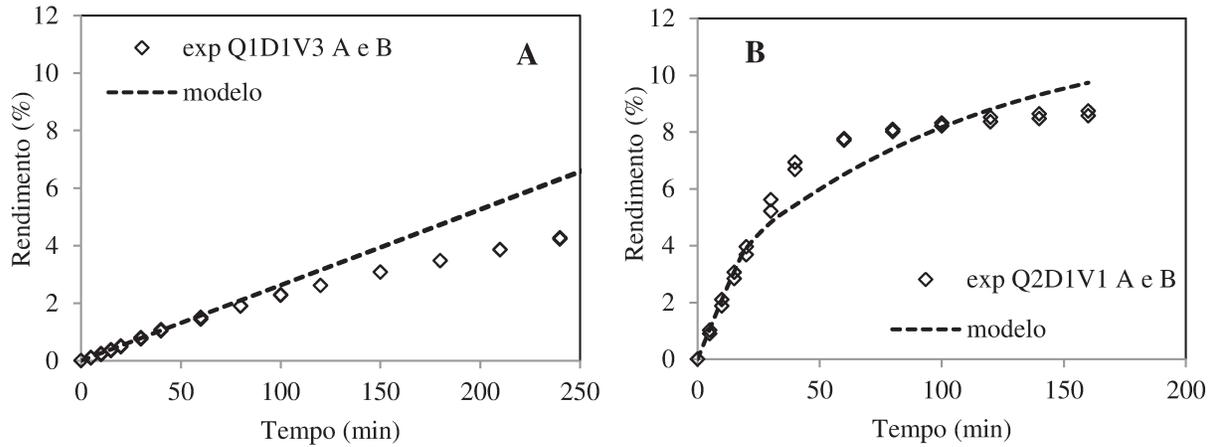


Figura 5.18 – Ajuste das curvas de SFE de *Capsicum frutescens* lote 2 a 15MPa e 313 K com a modelagem múltipla completa de  $D_1$ : Q é a vazão do solvente:  $Q_1=1,7 \cdot 10^{-4}$  kg/s; D é o diâmetro de partícula:  $D_1=0,44$  mm; V é o volume do leito de extração:  $V_1=54,37$   $\text{cm}^3$ ,  $V_3=289,33$   $\text{cm}^3$ .

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

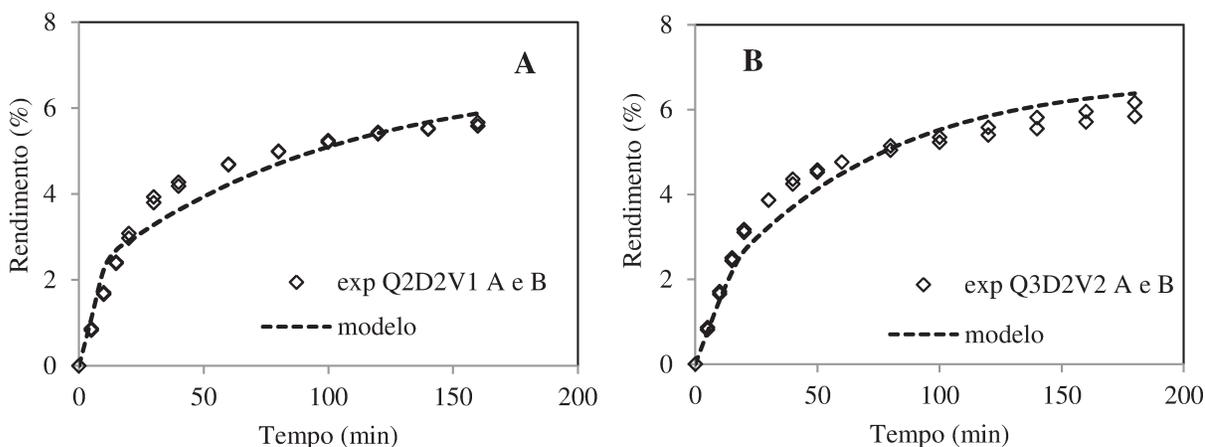


Figura 5.19 – Ajuste das curva de SFE de *Capsicum frutescens* lote 2 a 15MPa e 313 K com a modelagem múltipla completa de  $D_2$ : Q é a vazão do solvente:  $Q_2=2,85 \cdot 10^{-4}$  kg/s,  $Q_3=4,02 \cdot 10^{-4}$  kg/s; D é o diâmetro de partícula:  $D_2=0,95$  mm; V é o volume do leito de extração:  $V_1=54,37$  cm<sup>3</sup>;  $V_2=93,09$  cm<sup>3</sup>.

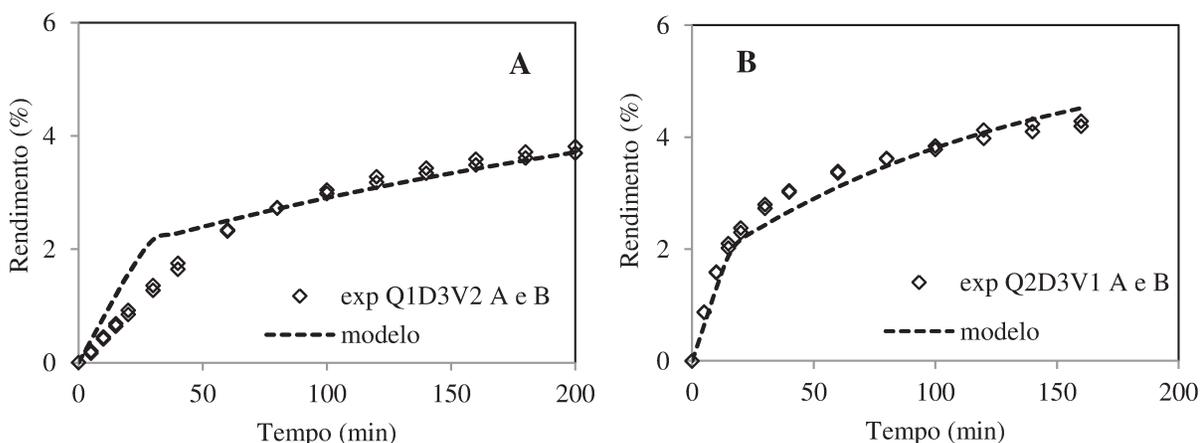


Figura 5.20 – Ajuste das curva de SFE de *Capsicum frutescens* lote 2 a 15MPa e 313 K com a modelagem múltipla completa de  $D_3$ : Q é a vazão do solvente:  $Q_1=1,7 \cdot 10^{-4}$  kg/s,  $Q_2=2,85 \cdot 10^{-4}$  kg/s; D é o diâmetro de partícula:  $D_3=1,42$  mm; V é o volume do leito de extração:  $V_1=54,37$  cm<sup>3</sup>;  $V_2=93,09$  cm<sup>3</sup>.

Conforme visto nas Figuras 5.18 a 5.20, houve alguns bons ajustes e outros medianos, como por exemplo, as Figuras 5.20 B e 5.18 A, respectivamente. A explicação destas configurações das curvas ajustadas está nos valores dos parâmetros presentes na Tabela 5.7.

Tabela 5.7 – Resultados dos ajuste dos parâmetros da modelagem múltipla completa.

EXTRAÇÃO	CONDIÇÃO	REPETIÇÃO	$k_{YA}$ ( $s^{-1}$ )	$k_{XA}$ ( $s^{-1}$ )	$X_k$	$X_k/X_0$	$t_{CER}$ (min)	$t_{FER}$ (min)	Função objetivo
5	$Q_2D_1V_1$	A	$1,57 \cdot 10^{-2}$	$1,01 \cdot 10^{-4}$	0,0783	0,68	7,14	26,71	$1,07 \cdot 10^{-4}$
		B					7,14	26,72	
7	$Q_2D_2V_1$	A	$3,50 \cdot 10^{-2}$	$1,07 \cdot 10^{-4}$	0,0441	0,66	1,95	13,24	$6,68 \cdot 10^{-6}$
		B					1,95	13,11	
6	$Q_2D_3V_1$	A	$5,11 \cdot 10^{-3}$	$7,39 \cdot 10^{-5}$	0,0366	0,64	11,33	20,32	$2,70 \cdot 10^{-6}$
		B					11,34	20,42	
4	$Q_3D_2V_1$	A	$4,51 \cdot 10^{-3}$	$1,89 \cdot 10^{-4}$	0,0441	0,66	15,17	23,59	$6,68 \cdot 10^{-6}$
		B					15,19	23,60	
14	$Q_3D_2V_2$	A	$9,13 \cdot 10^{-3}$	$1,63 \cdot 10^{-4}$	0,0441	0,66	7,72	23,93	$6,68 \cdot 10^{-6}$
		B					7,72	24,16	
19	$Q_3D_2V_3$	A	$5,58 \cdot 10^{-3}$	$6,30 \cdot 10^{-5}$	0,0441	0,66	12,28	62,76	$6,68 \cdot 10^{-6}$
		B					12,28	62,02	
12	$Q_1D_1V_3$	A	$4,35 \cdot 10^{-3}$	$7,40 \cdot 10^{-4}$	0,0783	0,68	25,69	408,43	$1,07 \cdot 10^{-4}$
		B					25,69	406,33	
21	$Q_2D_1V_3$	A	$6,68 \cdot 10^{-3}$	$4,44 \cdot 10^{-5}$	0,0783	0,68	16,72	142,43	$1,07 \cdot 10^{-4}$
		B					16,72	147,00	
16	$Q_3D_1V_3$	A	$3,07 \cdot 10^{-3}$	$1,29 \cdot 10^{-4}$	0,0783	0,68	36,36	154,67	$1,07 \cdot 10^{-4}$
		B					36,36	154,73	
24	$Q_1D_1V_2$	A	$8,98 \cdot 10^{-3}$	$4,78 \cdot 10^{-5}$	0,0783	0,68	12,44	73,29	$1,07 \cdot 10^{-4}$
		B					12,44	73,54	
25	$Q_1D_2V_2$	A	$7,60 \cdot 10^{-3}$	$6,15 \cdot 10^{-5}$	0,0441	0,66	9,27	46,86	$6,68 \cdot 10^{-6}$
		B					9,27	46,02	
27	$Q_1D_3V_2$	A	$7,52 \cdot 10^{-3}$	$3,29 \cdot 10^{-5}$	0,0366	0,64	7,84	34,89	$2,70 \cdot 10^{-6}$
		B					7,84	34,46	

O primeiro ponto a se observar é o valor único da função objetivo em função do diâmetro de partícula, além de seus valores relativamente altos quando comparados aos correspondentes das modelagens I e II. Outro ponto é o valor de  $X_k$ , que foi o mesmo em diferentes condições com o mesmo diâmetro de partícula. Ou seja, a modelagem respeitou as restrições que lhe foram impostas. No entanto, fica clara a influência negativa dos dados das curvas em  $V_3$ , elevando os valores de  $X_k$ . E estes valores não são condizentes com os resultados das cinéticas. Por exemplo, a extração 5, referente ao menor diâmetro de partícula e que está representada na Figura 5.19 B, tem o valor de  $X_k$  ajustado de 0,0783, ou seja, neste diâmetro de partícula concentração de soluto de fácil acesso ( $X_0 - X_k$ ) seria de

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

apenas 0,036 kg de extrato/ kg de matéria-prima. Contudo, pelos dados experimentais na Figura 5.19 B fica evidente que este valor está abaixo ao que de fato está apresentado. O mesmo se repete para os outros valores de  $X_K$  dos outros diâmetros de partícula.

Observando os outros parâmetros ajustados se percebem outras incoerências, como os valores de  $k_{YA}$  e  $k_{XA}$  da extração 7 (Figura 5.19 B) serem maiores que os da extração 5 (Figura 5.18 B), sabendo que esta última apresentou dados experimentais com maiores taxas de extração. Ou ainda, o valor de  $k_{YA}$  da extração 27, considerado alto para esta condição e que se reflete na curva ajustada na Figura 5.20 A.

Em resumo, a modelagem cumpriu a tarefa que lhe foi destinada, porém os dados experimentais das cinéticas no volume  $V_3$  influenciaram os resultados. Embora os valores dos parâmetros ajustados tenham apresentado valores inconsistentes em relação aos dados experimentais, não se deve desprezá-los. As restrições impostas fazem com que eles agreguem um significado físico considerável aos parâmetros. Por este motivo foi decidido usar estes resultados nas modelagens de ajuste da nova correlação dos números adimensionais Sherwood, Reynolds e Schmidt.

### 5.3.4.2 Modelagem múltipla sem $V_3$

A retirada dos dados experimentais das cinéticas realizadas no volume maior,  $V_3$ , melhorou não apenas a qualidade da curva ajustada como também os valores dos parâmetros ajustados. As Figuras 5.21, 5.22 e 5.23 apresentam alguns exemplos destas curvas.

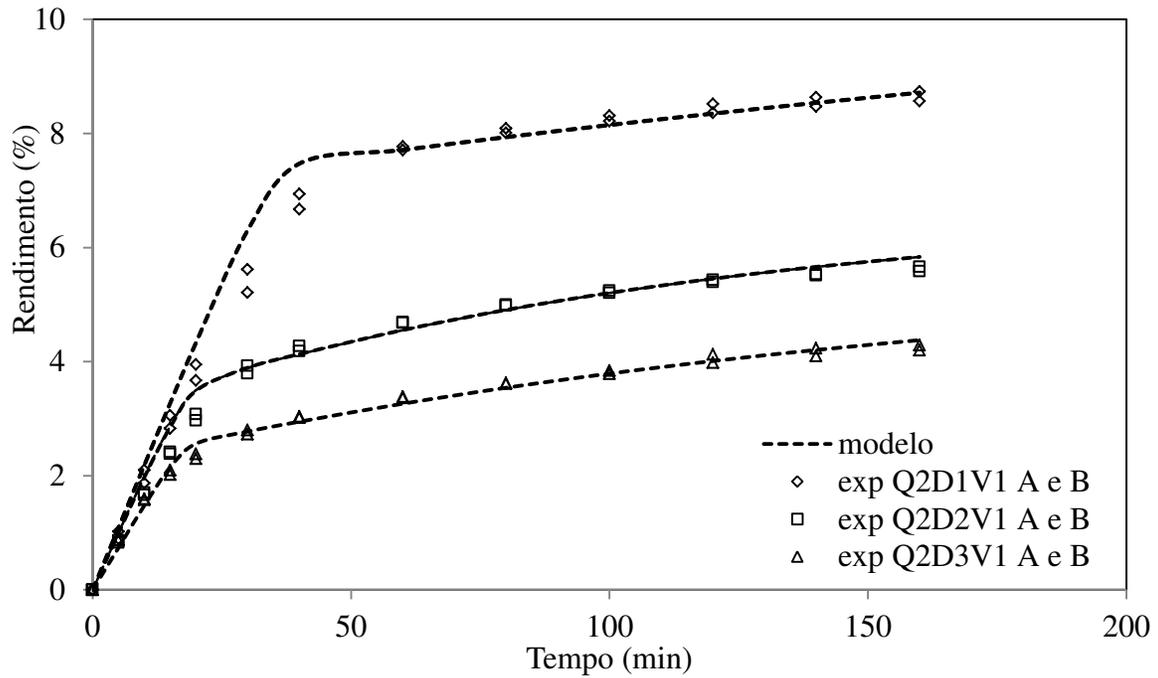


Figura 5.21 – Curvas de SFE de *Capsicum frutescens* lote 2 a 15MPa e 313 K com ajuste da modelagem múltipla sem  $V_3$  em  $Q_2$  e  $V_1$ :  $Q$  é a vazão do solvente:  $Q_2=2,85 \cdot 10^{-4}$  kg/s;  $D$  é o diâmetro de partícula:  $D_1=0,44$  mm,  $D_2=0,95$  mm,  $D_3=1,42$  mm;  $V$  é o volume do leito de extração:  $V_1=54,37$  cm<sup>3</sup>.

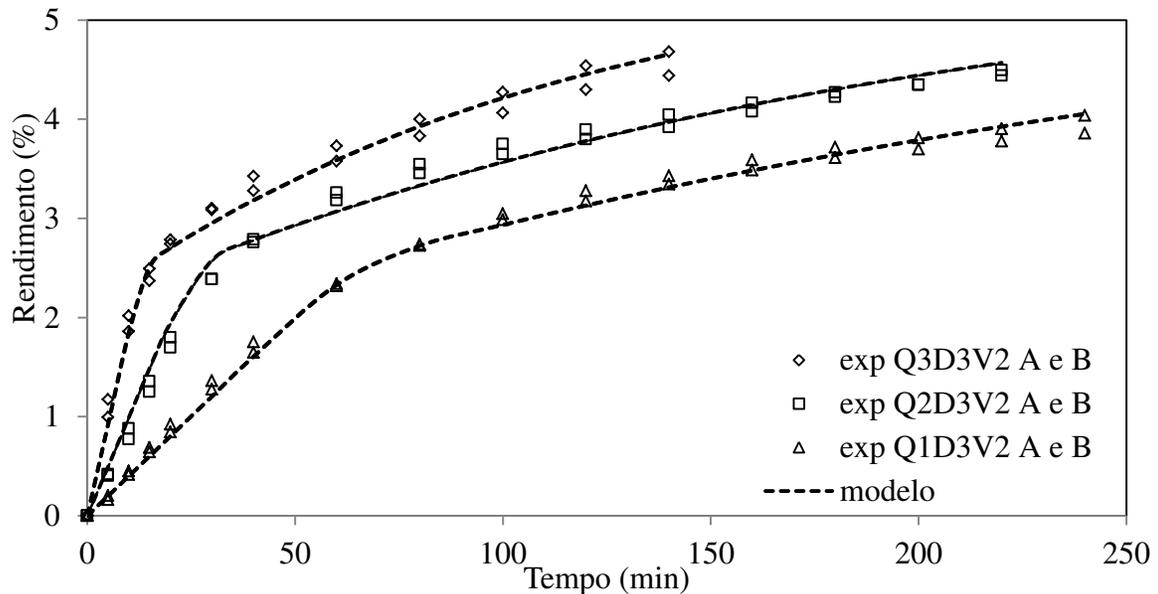


Figura 5.22 – Curvas de SFE de *Capsicum frutescens* lote 2 a 15MPa e 313 K com ajuste da modelagem múltipla sem  $V_3$  em  $D_3$  e  $V_2$ :  $Q$  é a vazão do solvente:  $Q_1=1,7 \cdot 10^{-4}$  kg/s,  $Q_2=2,85 \cdot 10^{-4}$  kg/s,  $Q_3=4,02 \cdot 10^{-4}$  kg/s;  $D$  é o diâmetro de partícula:  $D_3=1,42$  mm;  $V$  é o volume do leito de extração:  $V_2=93,09$  cm<sup>3</sup>.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

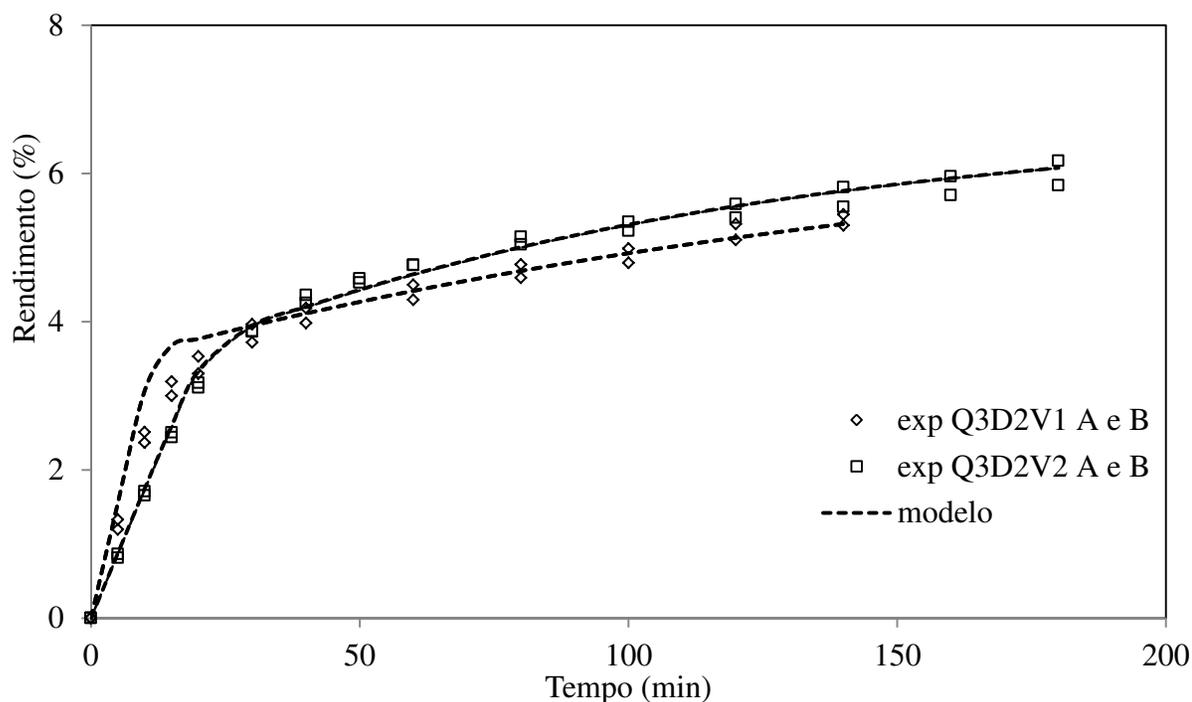


Figura 5.23 – Curvas de SFE de *Capsicum frutescens* lote 2 a 15MPa e 313 K com ajuste da modelagem múltipla sem  $V_3$  em  $Q_3$  e  $D_2$ :  $Q$  é a vazão do solvente:  $Q_3=4,02 \cdot 10^{-4}$  kg/s;  $D$  é o diâmetro de partícula:  $D_2=0,95$  mm;  $V$  é o volume do leito de extração:  $V_1=54,37$  cm<sup>3</sup>,  $V_2=93,09$  cm<sup>3</sup>.

Como pode ser visto, as curvas ajustadas se assemelharam muito às curvas experimentais. Os parâmetros obtidos com estes ajustes estão apresentados na Tabela 5.8.

Os valores dos parâmetros ajustados, bem como dos outros parâmetros calculados a partir deles, foram considerados bem satisfatórios, pois eles seguem o comportamento das curvas experimentais.

Observando a Figura 5.21, que é referente às extrações 5, 7 e 6, pode-se observar o efeito do diâmetro de partícula. Como já discutido em outras Seções, menores diâmetros geram maiores taxas de transferência de massa, tanto por apresentarem maior quantidade de extrato de fácil acesso quanto por terem maior relação superfície/volume. Desta forma, o processo convectivo, responsável pela extração do soluto de fácil acesso e do transporte do soluto obtido via processo difusivo, tem sua eficiência aumentada. Outra forma de explicar este comportamento é através dos parâmetros ajustados. O coeficiente relacionado à transferência de massa convectiva,  $k_{YA}$ , aumentou com a redução do diâmetro de partícula.

Já o coeficiente ligado ao processo difusivo,  $k_{XA}$ , teve seu maior valor no diâmetro intermediário,  $D_2$ . Logo, para compreender melhor a relação entre estes dois fenômenos nos diferentes diâmetros de partícula, é necessário observar o valor do número de Biot. De imediato, é impossível não notar o alto valor apresentado na extração 5, referente ao menor diâmetro, o que indica que além da resistência externa à transferência de massa ser praticamente desprezível, a extração é controlada pelo processo difusional. Desta forma, para estas extrações, conforme o diâmetro aumenta, o valor do número de Biot diminui. Isto indica que, à medida que o diâmetro de partícula aumenta, a importância do processo difusivo nas taxas de extração torna-se mais importante. Um indício deste argumento está nos valores ajustados de  $X_K$ . Porém, como discutido anteriormente, em diâmetros diferentes é importante fazer as comparações em termos de  $X_K/X_0$ . Assim, diâmetros maiores apresentaram maior percentual de extrato no interior das partículas, demonstrando a maior importância do processo difusivo na extração.

Continuando a análise dos valores ajustados de  $X_K$ , e conseqüentemente  $X_K/X_0$ , pode-se afirmar que os resultados são muito satisfatórios. Já havia a expectativa, pelos resultados experimentais, que conforme o diâmetro de partícula aumentava a concentração de extrato de fácil acesso se reduzia. Portanto, esta modelagem que ajusta um único valor de  $X_K$  para diferentes cinéticas de mesmo diâmetro de partícula, permitiu esta averiguação.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 5.8 – Resultados dos ajuste dos parâmetros da modelagem múltipla completa sem  $V_3$ .

EXTRAÇÃO	CONDIÇÃO	REPETIÇÃO	$k_{YA}$ ( $s^{-1}$ )	$k_f$ (m/s)	$k_{XA}$ ( $s^{-1}$ )	$k_s$ (m/s)	$De$ ( $m^2/s$ )	$X_K$	$X_K/X_0$	$t_{CER}$ (min)	$t_{FER}$ (min)	$t_{FER} - t_{CER}$ (min)	Bi	Função objetivo
5	$Q_2D_1V_1$	A	$2,00 \cdot 10^{-2}$	$4,37 \cdot 10^{-6}$	$2,87 \cdot 10^{-5}$	$6,26 \cdot 10^{-9}$	$2,74 \cdot 10^{-13}$	0,0434	0,37	10,79	40,99	30,20	3485,08	$1,95 \cdot 10^{-6}$
		B								10,78	40,99	30,21		
7	$Q_2D_2V_1$	A	$1,19 \cdot 10^{-2}$	$5,66 \cdot 10^{-6}$	$8,78 \cdot 10^{-5}$	$4,17 \cdot 10^{-8}$	$3,97 \cdot 10^{-12}$	0,0321	0,48	8,73	24,74	16,01	679,52	$6,04 \cdot 10^{-7}$
		B								8,73	24,56	15,84		
6	$Q_2D_3V_1$	A	$6,10 \cdot 10^{-3}$	$4,51 \cdot 10^{-6}$	$5,71 \cdot 10^{-5}$	$4,22 \cdot 10^{-8}$	$6,01 \cdot 10^{-12}$	0,0317	0,56	11,79	22,60	10,80	534,19	$2,25 \cdot 10^{-7}$
		B								11,79	22,72	10,92		
27	$Q_1D_3V_2$	A	$1,52 \cdot 10^{-3}$	$1,10 \cdot 10^{-6}$	$3,60 \cdot 10^{-5}$	$2,61 \cdot 10^{-8}$	$3,72 \cdot 10^{-12}$	0,0317	0,56	48,36	81,67	33,31	210,52	$2,25 \cdot 10^{-7}$
		B								48,36	81,15	32,79		
26	$Q_2D_3V_2$	A	$4,64 \cdot 10^{-3}$	$3,37 \cdot 10^{-6}$	$5,07 \cdot 10^{-5}$	$3,68 \cdot 10^{-8}$	$5,24 \cdot 10^{-12}$	0,0317	0,56	15,79	35,26	19,47	457,43	$2,25 \cdot 10^{-7}$
		B								15,80	35,57	19,78		
17	$Q_3D_3V_2$	A	$7,06 \cdot 10^{-3}$	$5,12 \cdot 10^{-6}$	$1,29 \cdot 10^{-4}$	$9,36 \cdot 10^{-8}$	$1,33 \cdot 10^{-11}$	0,0317	0,56	10,37	25,41	15,04	273,66	$2,25 \cdot 10^{-7}$
		B								10,37	25,79	15,41		
4	$Q_3D_2V_1$	A	$3,63 \cdot 10^{-2}$	$1,72 \cdot 10^{-5}$	$6,03 \cdot 10^{-5}$	$2,86 \cdot 10^{-8}$	$2,73 \cdot 10^{-12}$	0,0321	0,48	2,87	13,79	10,91	3008,33	$6,04 \cdot 10^{-7}$
		B								2,87	13,79	10,91		
14	$Q_3D_2V_2$	A	$1,70 \cdot 10^{-2}$	$7,85 \cdot 10^{-6}$	$9,91 \cdot 10^{-5}$	$4,57 \cdot 10^{-8}$	$4,36 \cdot 10^{-12}$	0,0321	0,48	6,30	27,18	20,88	858,89	$6,04 \cdot 10^{-7}$
		B								6,30	27,44	21,15		
24	$Q_1D_1V_2$	A	$2,29 \cdot 10^{-3}$	$4,99 \cdot 10^{-7}$	$2,32 \cdot 10^{-5}$	$5,07 \cdot 10^{-9}$	$2,22 \cdot 10^{-13}$	0,0434	0,37	94,30	185,18	90,88	492,36	$1,95 \cdot 10^{-6}$
		B								94,31	185,51	91,19		
25	$Q_1D_2V_2$	A	$4,60 \cdot 10^{-3}$	$2,12 \cdot 10^{-6}$	$4,16 \cdot 10^{-5}$	$1,92 \cdot 10^{-8}$	$1,83 \cdot 10^{-12}$	0,0321	0,48	23,32	73,06	49,74	552,38	$6,04 \cdot 10^{-7}$
		B								23,32	72,06	48,74		
27	$Q_1D_3V_2$	A	$1,52 \cdot 10^{-3}$	$1,10 \cdot 10^{-6}$	$3,60 \cdot 10^{-5}$	$2,61 \cdot 10^{-8}$	$3,72 \cdot 10^{-12}$	0,0317	0,56	48,36	81,67	33,31	210,52	$2,25 \cdot 10^{-7}$
		B								48,36	81,15	32,79		

As tendências de variação dos parâmetros ajustados  $k_{YA}$  e  $k_{XA}$  em diferentes condições de vazão de solvente e volume de extração obedeceram, de modo geral, às expectativas referentes aos dados experimentais. Por exemplo, as extrações 27, 26 e 17, cujos parâmetros ajustados estão apresentados na Tabela 5.8 e suas representações gráficas estão na Figura 5.22, demonstram um claro efeito da vazão de solvente. Como esperado, o coeficiente  $k_{YA}$ , relacionado à convecção, variou positivamente com o aumento da vazão. Como já dito, o aumento da vazão eleva a velocidade com a qual o fluido supercrítico escoou na superfície da partícula. Isto reduz a espessura da camada limite mássica presente nesta superfície, diminuindo a resistência à transferência de massa. Agora, pensando no processo difusivo, o coeficiente  $k_{XA}$  também aumentou em vazões maiores. Isto explica as diferentes inclinações das curvas na etapa DC que está claramente distinta nas curvas ajustadas. Os tempos das etapas de extração  $t_{CER}$  e  $t_{FER}$  foram coerentes com os resultados, apresentando maiores valores na menor vazão e vice versa. É natural que nas menores vazões, que apresentaram menores coeficientes de transferência de massa, se gaste mais tempo para esgotar todo o soluto de fácil acesso. E para finalizar, ainda em relação às extrações 27, 16 e 17, o valor intermediário do número de Biot na maior vazão pode estar indicando um equilíbrio entre as baixas resistências externa e interna, devido aos maiores valores de  $k_{YA}$  e  $k_{XA}$ .

A Figura 5.23, que se refere às extrações 4 e 14 da Tabela 5.8, apresenta o efeito da variação do volume no diâmetro intermediário e na maior vazão. O parâmetro  $k_{YA}$  foi maior no volume menor,  $V_1$ , o que explica sua curva das etapas CER e FER ter sido mais inclinada. Já o parâmetro  $k_{XA}$  foi maior no volume intermediário, indicando uma inclinação ligeiramente maior na etapa DC. Porém, o que se deve notar é o baixo valor do tempo de extração da etapa CER,  $t_{CER}$ , no volume menor,  $V_1$ , decorrente do valor relativamente alto de  $k_{YA}$ . Este valor de  $t_{CER}$  pode ser considerado estranho, mas não é absurdo, pois trata-se da condição com menor quantidade de matéria-prima e maior vazão de solvente.

O ajuste que apresentou baixa consistência foi o referente à extração 24 com o diâmetro de partícula menor,  $D_1$ , cujos valores dos parâmetros estão expostos na Tabela 5.8. Pode ser notada a diferença do valor de  $k_{YA}$  quando se compara com as extrações 25 e 27, que são referentes aos diâmetros de partícula  $D_2$  e  $D_3$ , respectivamente. Este parâmetro

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

tem menor valor que aquele referente ao diâmetro  $D_2$ , que é maior. Como já foi discutido e até mesmo visto em outras condições, o valor de  $k_{YA}$  é igual ou maior no menor diâmetro, por razões já discutidas anteriormente. Não se sabe ao certo o porquê deste ajuste incoerente. No entanto, este fato isolado na modelagem não compromete o resultado como um todo, considerado altamente satisfatório.

Vale então ressaltar que, a partir dos bons ajustes observados nesta modelagem, os parâmetros do modelo tiveram seus significados físicos reforçados. Foram respeitadas, ao mesmo tempo, a característica da matéria-prima (mesmo valor de  $X_K$  para o mesmo diâmetro de partícula e em diferentes condições) e as características dos parâmetros que regem os fenômenos de transferência de massa da extração (mesmos valores de  $k_{YA}$  e  $k_{XA}$  para as réplicas). Por tudo isso, os resultados desta modelagem foram usados nos ajustes de novas correlações usando os números adimensionais Sherwood, Reynolds e Schmidt.

### 5.4 Correlação dos números adimensionais

Esta Seção está dividida em três partes que apresentam os resultados dos ajustes das novas correlações dos números adimensionais Sherwood, Reynolds e Schmidt. As partes diferem em função dos dados usados. Ou seja, a primeira usou os resultados da modelagem II; a segunda parte usou os resultados da modelagem múltipla completa; e a terceira, os resultados da modelagem múltipla sem  $V_3$ . Em cada parte são propostas duas correlações baseadas nos mecanismos envolvidos no processo. Uma correlação leva em conta apenas a existência da convecção forçada, e esta será codificada como CF. Outra correlação leva em conta a existência de uma influência mista da convecção forçada e natural, mesmo usando como critério que esta última pouco influencia no processo. Logo, devido aos critérios usados foi decidido de codificá-la como correlação pseudo-mista, PM. Na primeira parte também será explicado quais foram os critérios usados para definir a configuração das equações, assim como os limites de ajuste dos parâmetros das correlações.

#### 5.4.1 Correlação I

Todos os resultados desta Seção foram gerados a partir dos parâmetros ajustados na modelagem II. O número de Reynolds usado para a obtenção das correlações esteve na

faixa entre 0,73 e 17,63. Devido as condições de operação de pressão e temperatura terem sido as mesmas, o valor do número de Schimdt calculado foi de 2,564 para todas as curvas.

#### 5.4.1.1 Convecção forçada CF I

Esta correlação considerou que a convecção forçada é totalmente dominante no processo de extração. Para isso, foi levado em conta que, como os extratores utilizados são relativamente pequenos, não se formaria entre a entrada e a saída do mesmo uma diferença de densidade que pudesse acionar efetivamente a convecção natural. Outro ponto a favor desta ideia é que, como visto nas Seções anteriores, a solubilidade da oleorresina de pimenta no CO<sub>2</sub> supercrítico é baixa, o que permite acreditar que a mistura soluto-solvente que sai da coluna de extração é uma solução diluída, e como tal, sua densidade é muito próxima da do solvente puro. Assim, foi decidido usar uma configuração clássica dos números adimensionais como segue na Equação 5.6.

$$Sh = a_1 Re^{a_2} Sc^{a_3} \quad 5.6$$

Os critérios usados para determinação dos limites de ajuste dos parâmetros foram:  $a_1 > 0$ , pois não se admite valor negativo de Sherwood;  $a_2 > 0$ , pois se sabe que o número de Reynolds tem uma influência positiva no valor de Sh; e  $a_3 > 0$  seguindo a mesma lógica que  $a_2$ .

O valor de Sherwood experimental,  $Sh_{exp}$ , foi calculado usando os coeficientes convectivos de transferência de massa,  $k_f$ 's, ajustados na modelagem II. E o coeficiente de difusão do soluto no solvente,  $D_{AY}$ , que também foi usado no cálculo de  $Sh_{exp}$  e que foi obtido da equação de Einstein-Stokes (BIRD, STEWART e LIGHTFOOT, 2004) como mencionado na Seção 4.9.2 apresentou o valor de  $3,39 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ .

Todos os parâmetros foram restringidos para variar entre 0 e 1 ao longo de 4000 iterações da rotina computacional. O resultado referente a esta primeira tentativa está apresentado na Equação 5.7.

$$Sh = 0,007841 Re^1 Sc^{0,4467} \quad 5.7$$

O valor da função objetivo,  $f$ , que é a soma dos quadrados dos resíduos, teve um valor de 0,021644. Apesar do baixo valor da função objetivo, que por si só já poderia ser

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

considerado como satisfatório, ficou claro que o parâmetro  $a_2$  teve a tendência de aumentar. Desta forma, na segunda tentativa, se decidiu de manter os limites de  $a_1$ , aumentar o limite de  $a_2$  para até 2 e em fixar o parâmetro  $a_3$  em  $1/3$ . Shi *et al.* (2007) estudaram as correlações de transferência de massa de óleo de plantas em SFE e concluíram que é aceitável levar em conta o expoente do número de Schimdt como  $1/3$ . O número de interações foi mantido o mesmo, e o resultado segue apresentado na Equação 5.8.

$$Sh = 0,007513Re^{1,062}Sc^{1/3} \quad 5.8$$

$$f = 0,0212406$$

Assim, a Equação 5.8 foi definida como a primeira correlação deste trabalho.

A Figura 5.24 apresenta a relação entre o Sherwood calculado pela Equação 5.8 ( $Sh_{calc}$ ) e o experimental ( $Sh_{exp}$ ). E, como esperado, dado o valor baixo de  $f$ , os pontos tiveram um bom ajuste. O desvio médio relativo foi de 34,72 %.

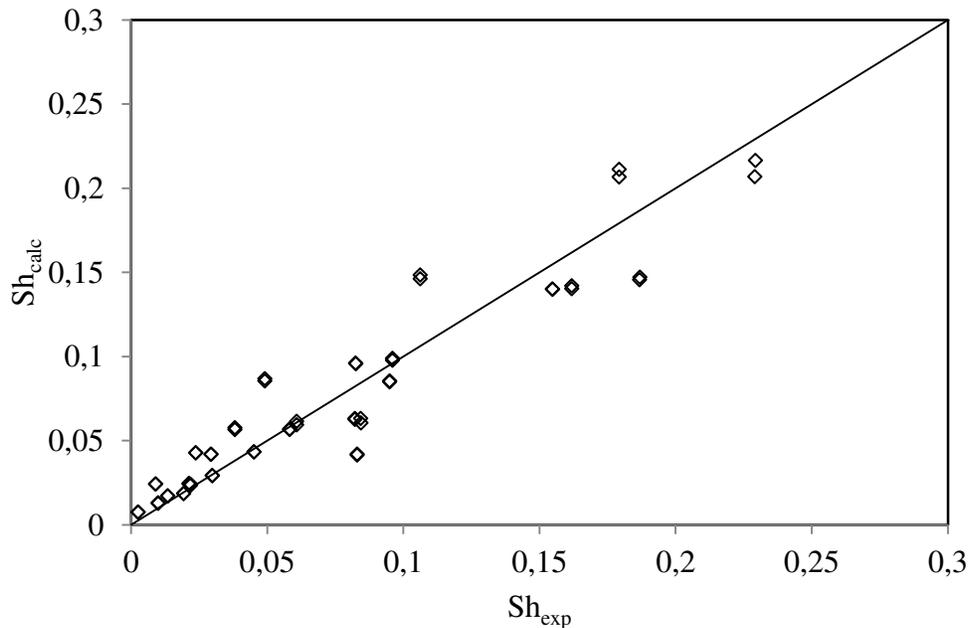


Figura 5.24 – Relação entre  $Sh_{calc}$  e  $Sh_{exp}$  proveniente da correlação CF I.

Como o objetivo da correlação é prever o coeficiente convectivo, pode-se dizer que ela cumpriu bem seu papel, como pode ser visto na Figura 5.25, que mostra a relação

entre os  $k_{YA}$  calculados e os ajustados. Uma vez que esta correlação é um modelo secundário, ou seja, gerado a partir de outro modelo, optou-se em fazer a discussão em termos de  $k_{YA}$ , que é o parâmetro ajustado do modelo de Sovová (1994), e não em termos de  $k_f$ .

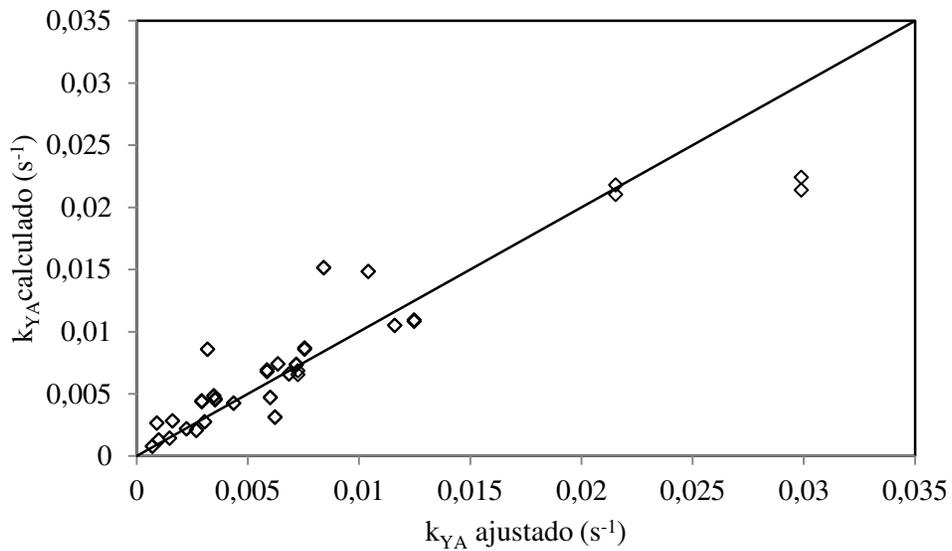


Figura 5.25 – Relação entre  $k_{YA}$  calculado e  $k_{YA}$  ajustado proveniente da correlação CF I.

Com os resultados obtidos foram realizadas simulações de cinéticas de extração usando o  $k_{YA}$  calculado. Mais uma vez o modelo de Sovová (1994) foi usado. Contudo, para os outros dois parâmetros do modelo,  $k_{XA}$  e  $X_K$ , foram utilizados os mesmos valores obtidos na modelagem II. Assim um exemplo desta simulação está apresentado na Figura 5.26.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

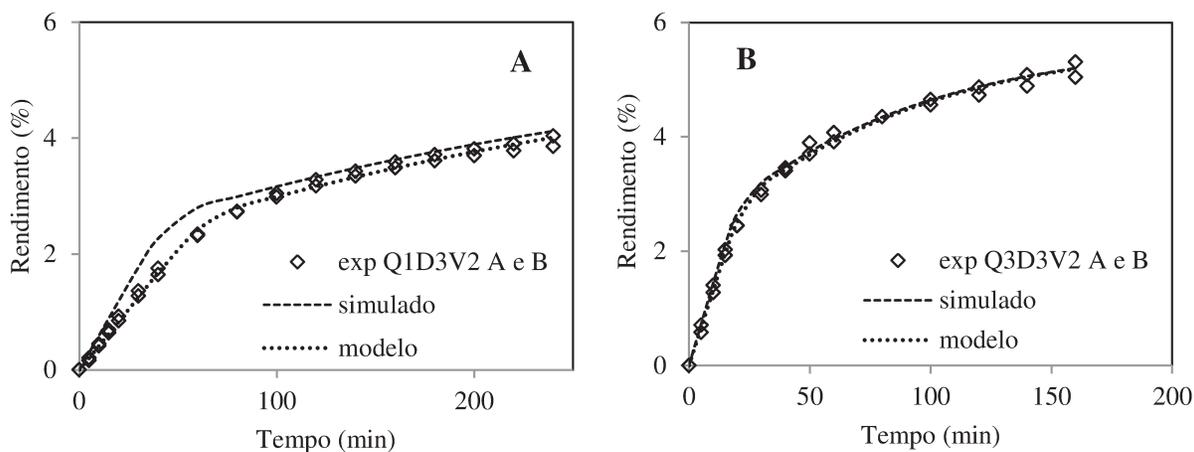


Figura 5.26 – Simulações das curvas de SFE de *Capsicum frutescens* lote 2 a 15MPa e 313 K usando  $k_{YA}$  calculado da correlação CF I: Q é a vazão do solvente: Q1= $1,7 \cdot 10^{-4}$  kg/s; Q3= $4,02 \cdot 10^{-4}$  kg/s; D é o diâmetro de partícula: D3=1,42 mm; V é o volume do leito de extração: V2= $93,09 \text{ cm}^3$ .

Em geral, as simulações predisseram bem o comportamento da cinética. Além de o  $k_{YA}$  calculado ter sido próximo ao ajustado, os outros parâmetros permaneceram os mesmos da modelagem II, que teve bons ajustes. Logo, se focará a discussão nas etapas de extração CER e FER, nas quais o parâmetro  $k_{YA}$  tem mais influência. Assim, pela Figura 5.26 A, referente à extração na condição Q1D3V2, o  $k_{YA}$  calculado foi de  $2,80 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  para a repetição A e  $2,83 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  para a repetição B. Como esperado, a correlação leva em conta as pequenas diferenças experimentais entre as réplicas sem muita variação no valor desse coeficiente. Nesta mesma condição, o  $k_{YA}$  ajustado da modelagem II foi de  $1,61 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Isto explica a inclinação mais acentuada da curva simulada na etapa CER. O afastamento dos pontos ajustados em relação aos experimentais, visto claramente na etapa FER, se deve à influência maior do  $k_{YA}$  calculado. Apesar desta diferença, a curva simulada esteve sempre próxima dos pontos experimentais da etapa CER.

Já na Figura 5.26 B, referente à extração na condição Q3D3V2, a diferença entre a curva simulada para os dados experimentais e a curva ajustada do modelo é pouca. Isto se deve ao fato que, embora o valores de  $k_{YA}$  calculados ( $6,92 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  para repetição A e  $6,77 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  para repetição B) tenham sido ligeiramente maiores que o  $k_{YA}$  ajustado

( $5,87 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) esta extração tem forte indício de ser controlada pelo processo difusivo, como discutido na Seção 5.3.1.3.

Portanto, a correlação CF I apresentou bom ajuste dos valores calculados de  $k_{YA}$  com aqueles obtidos da modelagem II. Assim, era natural que as simulações das cinéticas apresentassem quase a mesma qualidade das curvas ajustadas. No entanto, vale recordar que a modelagem II apresentou a inconsistência de ajustar diferentes valores de  $X_K$  para o mesmo diâmetro de partículas em diferentes condições.

#### 5.4.1.2 Pseudo-mista PM I

Como discutido na Seção 3.4 deste trabalho, o processo de transferência de massa convectiva pode ocorrer de duas formas: natural e forçada. É possível que elas aconteçam individualmente, ou seja, de forma completamente dominante de uma sobre a outra ou simultaneamente, também tida como mista.

De forma simplificada, o número de Sherwood onde a convecção mista ocorre, pode ser expresso conforme a Equação 5.9.

$$Sh_T = Sh_F + Sh_N \quad 5.9$$

onde:  $Sh_T$  é Sherwood total;  $Sh_F$  é o Sherwood proveniente da convecção forçada e que é influenciado pelo número de Reynolds; e  $Sh_N$  é o Sherwood proveniente da convecção natural que é influenciada pelo número de Grashof mássico.

Se o processo é dominado pela convecção forçada  $Sh_N$  é igual a zero, e  $Sh_T$  é igual a  $Sh_F$ , e como tal, pode ser calculado, por exemplo, pela correlação CF I.

Para o caso específico dos experimentos realizados neste trabalho, em que o  $\text{CO}_2$  escoava no sentido contrário à gravidade (caso este comum em SFE), a ocorrência da convecção natural afetaria negativamente o valor de  $Sh_T$ . Assim, a Equação 5.9 pode ser reescrita como a Equação 5.10.

$$Sh_T = Sh_F - Sh_N \quad 5.10$$

Vale ressaltar que a Equação 5.10 é uma forma simbólica de expressar o Sherwood, pois em caso da convecção forçada ser desprezível, normalmente caracterizada pelo

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

número de Reynolds tendendo a zero, o valor de Sherwood não pode ser negativo. Em outras palavras, é apenas uma ilustração de que o aumento da convecção natural no processo de SFE estudado neste trabalho reduz o valor de  $Sh$ . A correlação de Ferreira (1996) leva em consideração este aspecto.

Portanto, em um primeiro momento, pensou-se em calcular influência da convecção natural através do cálculo do número de Grashof. No entanto, para o caso estudado, seu cálculo se mostrou complexo devido à ausência de dados que permitiriam a determinação da densidade da mistura na saída da coluna de extração. Pensou-se em usar uma média ponderada da densidade do solvente e do extrato para o cálculo da variação de densidade usando a solubilidade. No entanto, este cálculo geraria sempre o valor máximo de  $Gr_m$  indicando uma mistura solvente-soluto sempre saturada, o que não retrata a realidade.

Outro ponto que se buscou foi eliminar a possibilidade de Sherwood total ser igual à zero, pois se acredita que, mesmo em situações em que o número de Reynolds tenda a zero, a convecção natural ocorre, mesmo que baixa. Logo, isto é possível através a introdução de um termo independente na correlação como, por exemplo, aquele da Equação 3.31 de Wakao e Funazkri (1978). Esta correlação é considerada do tipo mista, pois o termo independente é uma compensação da ausência do  $Gr_m$  que se refere à convecção natural.

Logo, ligado à impossibilidade do cálculo preciso de  $Gr_m$  e à intenção de eliminar a possibilidade de Sherwood ser igual a zero, usou-se na primeira tentativa a estrutura representada pela Equação 5.11, ao qual o termo independente é o parâmetro  $a_1$ :

$$Sh = a_1 + a_2 Re^{a_3} Sc^{a_4} \quad 5.11$$

A partir do que foi discutido, foram escolhidos dois critérios gerais que a nova correlação deveria respeitar:

1. Para  $Re \rightarrow \infty$  tem-se  $Sh \rightarrow \infty$
2. Para  $Re \rightarrow 0$  tem-se  $Sh > 0$  com a restrição de que o valor seja baixo, pois mesmo levando em conta a convecção natural, acredita-se que sua influência é pequena.

Os critérios adotados para os parâmetros da Equação 5.11 foram:  $a_1 > 0$ , para não zerar o valor de Sherwood;  $a_2 > 0$ , pois se sabe que o número de Reynolds tem uma influência positiva no valor de Sh; e  $a_3 > 0$  e  $a_4 > 0$  seguindo a mesma lógica que  $a_2$ .

Assim, os parâmetros foram restritos entre 0 e 1 ao longo de 4000 iterações da rotina computacional. Embora tenha sido definido que os parâmetros deveriam ser maiores que zero, é difícil definir com exatidão qual o valor mínimo deles. Isto justifica o porquê de fazer variar os parâmetros incluindo o valor zero. Desta forma, o resultado obtido está apresentado na Equação 5.12:

$$Sh = 0 + 0,008486Re^1Sc^{0,3626} \quad 5.12$$

$$f = 0,021644$$

O resultado proposto na Equação 5.12 não satisfaz o segundo critério geral. Logo, se percebeu que, para respeitar os critérios gerais seria preciso mudar a configuração da equação, de forma que o termo independente interagisse diretamente com os outros parâmetros. Além disso, isto permitiria mais flexibilidade da escolha os limites dos parâmetros. Pensando nisso, se imaginou a seguinte configuração:

$$Sh = a_1 + a_2(Re^{a_3}Sc^{a_4} + a_5)^{a_6} \quad 5.13$$

O problema da Equação 5.13 é o número de parâmetros ajustáveis, seis no total. Sabe-se que, quanto maior o número de parâmetros melhor fica o ajuste, porém aumenta a complexidade do modelo. Como o objetivo da modelagem é, no entanto, simplificar ao máximo sem perda de qualidade, foi decidido reduzir o número de parâmetros da Equação 5.13 obtendo a configuração da Equação 5.14.

$$Sh = a_1 + a_2 \left( Re^{1/2} Sc^{1/3} + a_3 \right)^{a_4} \quad 5.14$$

Embora os expoentes de Reynolds e Schmidt tenham sido fixados, seus valores ainda são influenciados pelos outros parâmetros. A vantagem desta configuração é a maior flexibilidade na escolha dos critérios dos limites dos parâmetros que, desta vez, podem variar entre valores negativos e positivos. Porém, na primeira tentativa usando esta configuração, se restringiram todos os valores dos parâmetros entre 0 e 2 em 4000 iterações

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

da rotina computacional. Assim, se obteve o seguinte resultado representado pela Equação 5.15.

$$Sh = 0 + 0,006374 \left( Re^{1/2} Sc^{1/3} + 0 \right)^2 \quad 5.15$$

$$f = 0,021644$$

Mais uma vez o segundo critério geral não foi respeitado. Na segunda tentativa, se decidiu variar os limites dos parâmetros entre -2 e 2 mantendo o mesmo número de interações. O resultado segue na Equação 5.16.

$$Sh = -0,004137 + 0,009661 \left( Re^{1/2} Sc^{1/3} - 0,033174 \right)^{1,8443} \quad 5.16$$

$$f = 0,0210371$$

Embora o ajuste seja melhor, dado o valor de  $f$  ter sido menor que o ajuste anterior, o segundo critério geral não foi respeitado, pois para Reynolds tendendo a zero gera-se um erro matemático. Logo, para conseguir contornar isso e permitir que os critérios gerais fossem respeitados foi decidido que os parâmetros  $a_1$  e  $a_2$  deveriam ser positivos, evitando um possível valor negativo de  $Sh$ , caso o segundo termo da equação fosse zerado. O parâmetro  $a_4$  foi fixado em 2, pois desta forma, o erro matemático ocorrido anteriormente não se repetiria caso Reynolds tendesse a zero. E o parâmetro  $a_3$  manteve os mesmos limites de variação. Assim,  $a_1$  e  $a_2$  foram restritos entre 0 e 2, e o parâmetro  $a_3$  entre -2 e 2, em 4000 iterações da rotina computacional, obtendo a Equação 5.17:

$$Sh = 0 + 0,007132 \left( Re^{1/2} Sc^{1/3} - 0,2422 \right)^2 \quad 5.17$$

$$f = 0,0211403$$

Mesmo que o valor de  $f$  tenha sido ligeiramente maior que o da Equação 5.16, os critérios gerais foram respeitados, pois para Reynolds tendendo a infinito Sherwood tende a infinito e para Reynolds tendendo a zero Sherwood tem o valor de  $4,18 \cdot 10^{-4}$ . Assim foi escolhida a Equação 5.17 como a correlação pseudo-mista PM I.

Os bons resultados desta correlação estão apresentados na Figura 5.27, que mostra a relação entre  $Sh_{calc}$  e  $Sh_{exp}$ . O desvio médio relativo foi de 31,74 %. Deste ponto em diante, definidas as configurações das correlações, as discussões dos resultados seguirão os mesmos princípios vistos na Seção 5.4.1.1.

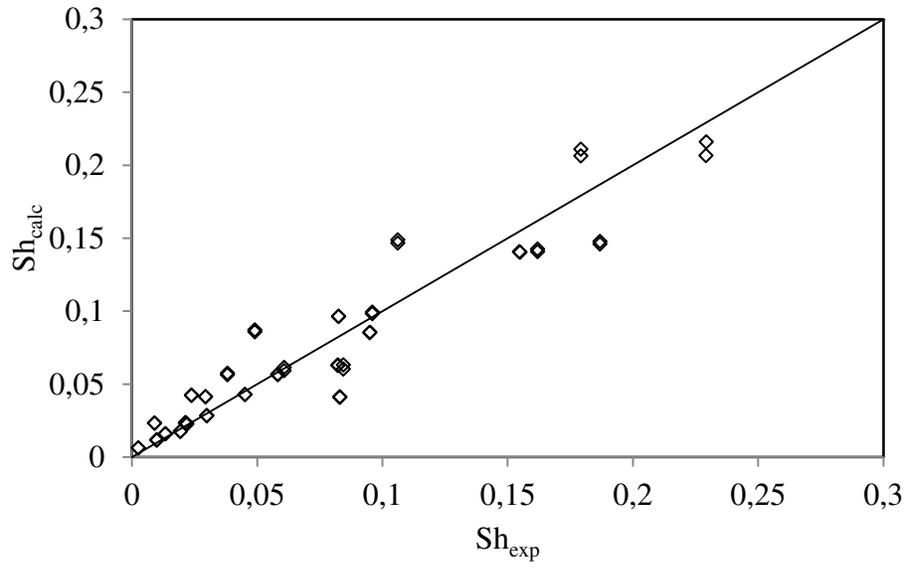


Figura 5.27 – Relação entre  $Sh_{calc}$  e  $Sh_{exp}$  proveniente da correlação PM I.

Em comparação à correlação CF I pode-se dizer que os resultados foram quase idênticos. A diferença entre estas correlações está no sentido físico que elas empregam. Aliás, a grande proximidade de valores de seus resultados indica, ainda mais, a pequena influência da convecção natural nos processos estudados.

A Figura 5.28 mostra a relação entre os coeficientes  $k_{YA}$  calculados a partir da nova correlação e os  $k_{YA}$  ajustados da modelagem II.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

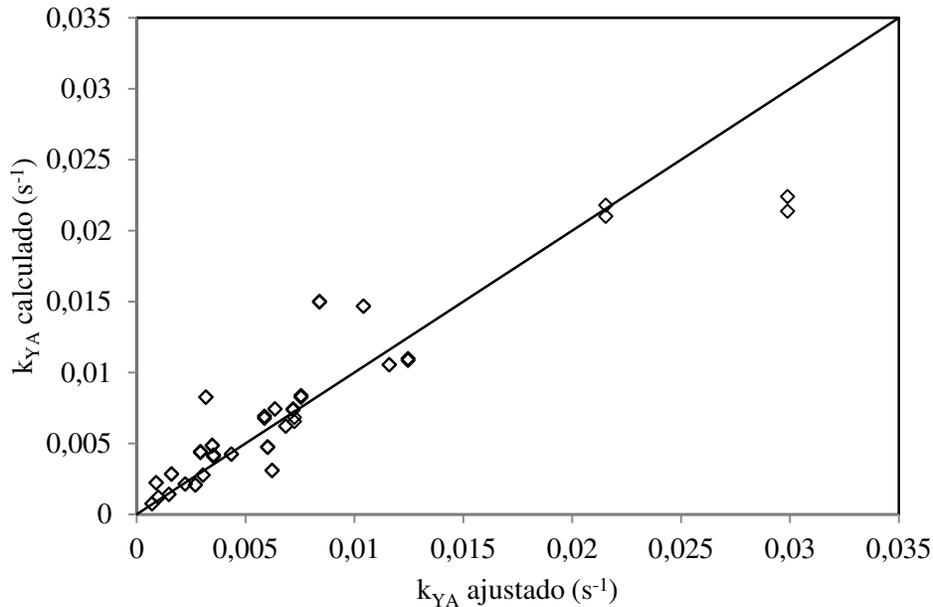


Figura 5.28 – Relação entre  $k_{YA}$  calculado e  $k_{YA}$  ajustado proveniente da correlação PM I.

Mais uma vez a semelhança entre as duas correlações fica evidente. A boa predição de  $k_{YA}$  também se reflete nas boas simulações das cinéticas, que em geral, predisseram bem o comportamento das curvas. Como a diferença entre os  $k_{YA}$  calculados das duas correlações foi muito pouca, o comportamento seguiu a mesma tendência. Assim, as cinéticas simuladas nas mesmas condições da Figura 5.27 apresentaram praticamente o mesmo comportamento. Vale lembrar que, para as simulações, foram usados os parâmetros ajustados  $k_{XA}$  e  $X_K$  da modelagem II.

Portanto, a correlação PM I, assim como a CF I, apresentou bons resultados. As semelhanças dos valores dos resultados das duas correlações indicam que, de fato, nas condições estudadas a influência da convecção natural é baixa.

### 5.4.2 Correlação II

Os resultados obtidos nesta Seção foram provenientes dos parâmetros ajustados da modelagem múltipla completa. O número de Reynolds usado para a obtenção das correlações esteve na faixa entre 0,73 e 17,63. E devido às condições de operação de pressão e temperatura terem sido as mesmas, o único valor do número de Schimidt calculado foi de 2,564.

## 5.4.2.1 Convecção forçada CF II

Seguindo os mesmos critérios adotados para CF I, foi obtida a CF II a partir dos dados da modelagem múltipla completa. O resultado está apresentado na Equação 5.18.

$$Sh = 0,02677Re^{0,6516}Sc^{1/3} \quad 5.18$$

$$f = 0,368998$$

Como a modelagem múltipla completa apresentou alguns ajustes medianos devido à influência negativa do volume de extração maior, já era esperado um valor da função objetivo maior. Para poder compreender melhor os resultados, a Figura 5.29 apresenta a relação entre  $Sh_{calc}$  e  $Sh_{exp}$ .

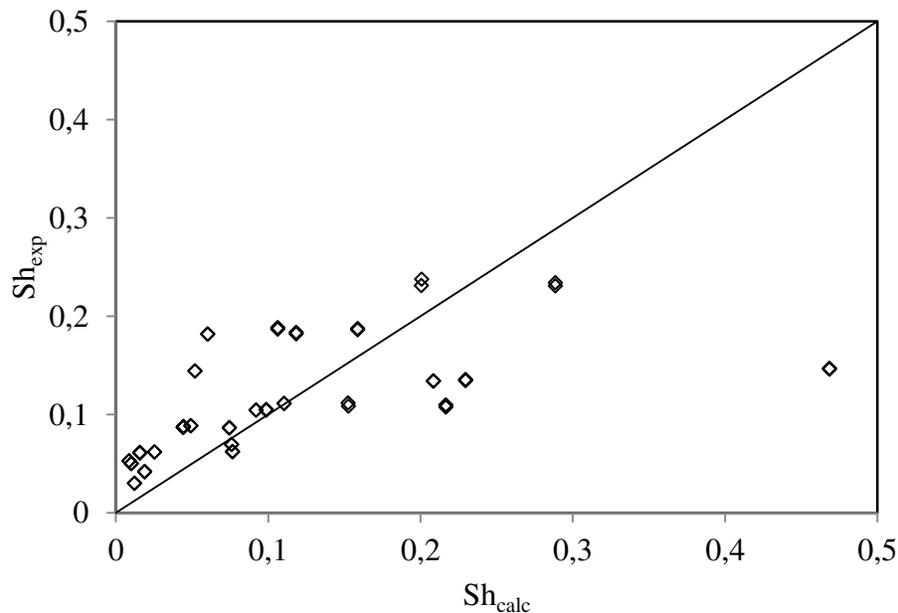


Figura 5.29 – Relação entre  $Sh_{calc}$  e  $Sh_{exp}$  proveniente da correlação CF II.

A convergência dos pontos na linha identidade foi menor que a da correlação CF I. Todavia, vale recordar que Sherwood experimental foi calculado usando os valores de  $k_{YA}$ 's ajustados da modelagem citada. A partir do momento em que se admitem algumas inconsistências dos resultados dos parâmetros, é correto dizer que esta nova correlação carrega em si este ponto negativo.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ainda na Figura 5.30 foi observada a existência de dois pontos que se sobrepõem e que fogem totalmente da tendência. Eles são referente às réplicas na condição de extração de vazão de solvente intermediária, intermediário diâmetro de partícula e menor volume,  $Q_2D_2V_1$ , cujo valor de  $k_{YA}$  foi alto. Estes pontos que se distanciam da tendência foram chamados de *outliers*. Logo, foi decidido de refazer o ajuste retirando estes *outliers*. Assim, mantendo os mesmos critérios, o resultado obtido está apresentado na Equação 5.19.

$$Sh = 0,02235Re^{0,6785}Sc^{1/3} \quad 5.19$$

$$f = 0,150714$$

Observando o valor de  $f$ , bem menor que o anterior, fica clara a influência que aqueles pontos distantes da tendência tinham. Assim, a nova relação entre  $Sh_{calc}$  e  $Sh_{exp}$  está apresentada na Figura 5.30. O desvio médio relativo foi de 83,42 %.

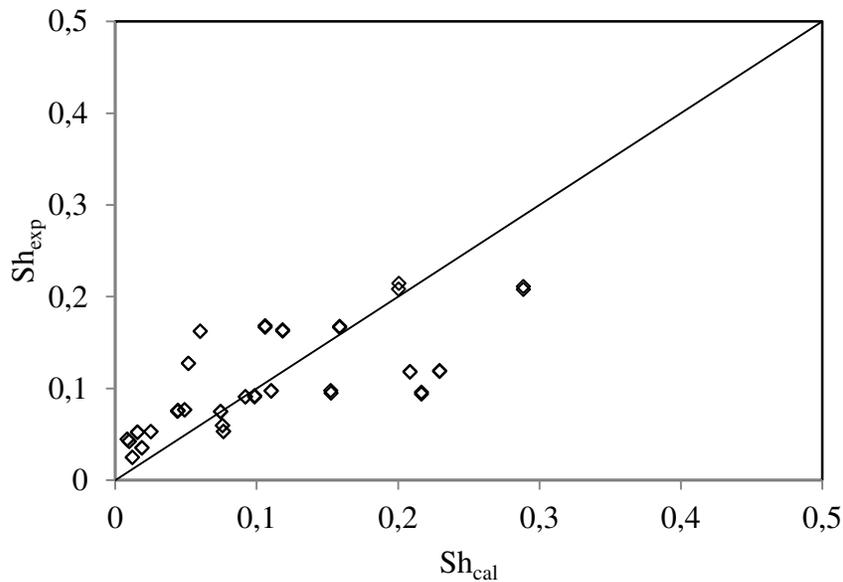


Figura 5.30 – Relação entre  $Sh_{calc}$  e  $Sh_{exp}$  sem *outlier* proveniente da correlação CF II.

A retirada destes pontos permitiu uma melhor aproximação dos pontos à linha identidade. Porém, devido à baixa confiabilidade apresentada pelos parâmetros ajustados da modelagem múltipla completa, a validade destes valores é questionável. Todavia, uma forma direta de avaliar qualidade da nova correlação é através da criação das curvas

simuladas usando o  $k_{YA}$  calculado. A Figura 5.31 apresenta dois casos interessantes das simulações.

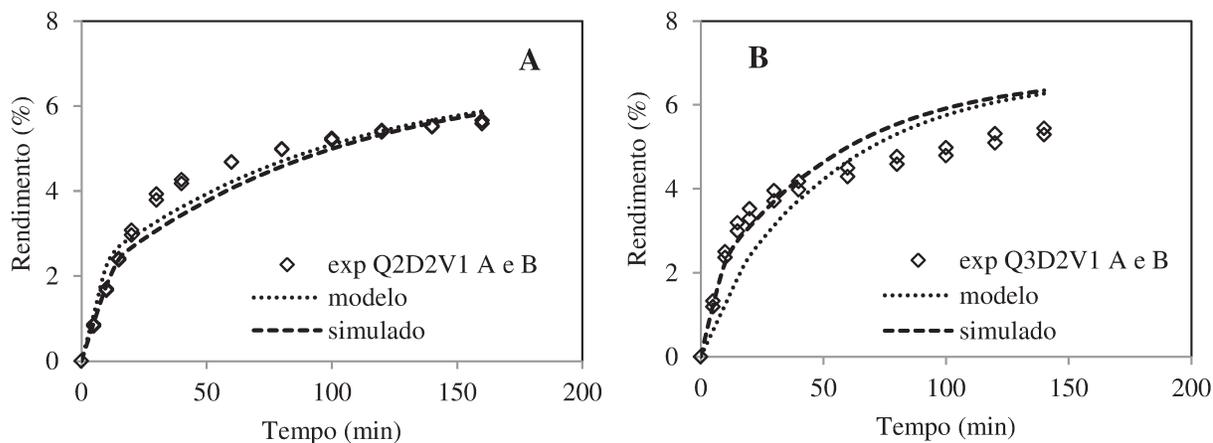


Figura 5.31 – Simulações das curvas de SFE de *Capsicum frutescens* lote 2 a 15MPa e 313 K usando  $k_{YA}$  calculado da correlação CF II: Q é a vazão do solvente: Q2=2,85.10<sup>-4</sup> kg/s; Q3=4,02.10<sup>-4</sup> kg/s; D é o diâmetro de partícula: D2=0,95 mm; V é o volume do leito de extração: V1=54,37 cm<sup>3</sup>.

A Figura 5.31 A é referente à condição que foi retirada e percebe-se que a curva simulada na etapa CER foi ligeiramente mais próxima dos dados experimentais quando comparada àquela do ajuste do modelo. Assim, a retirada dos dados ajustados desta condição no ajuste da correlação não afetou a qualidade da mesma. Pelo contrário, o  $k_{YA}$  calculado a partir da correlação se ajustou melhor aos dados experimentais que aquele da modelagem múltipla. As diferenças observadas nas etapas FER e DC entre as curvas simuladas e os dados experimentais se devem aos inconsistentes valores de  $k_{XA}$  e  $X_K$  ajustados da modelagem múltipla completa.

Outro exemplo no qual o  $k_{YA}$  calculado rendeu resultado melhor que o ajustado está na Figura 5.31 B. Nas etapas CER e FER, nas quais a convecção atua, o  $k_{YA}$  obtido da correlação foi mais preciso que o da modelagem. Ou seja, esta nova correlação permitiu a obtenção de dados mais confiáveis.

Apesar dos bons resultados obtidos nas simulações, esta correlação carrega consigo a baixa confiabilidade dos parâmetros ajustados da modelagem múltipla completa. Desta forma, sua validade ficou comprometida.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.4.2.2 Pseudo-mista PM II

Usando a mesma configuração da correlação PM I e os mesmos critérios de ajuste dos parâmetros, foi obtida a Equação 5.20.

$$Sh = 0 + 0,0045077 \left( Re^{1/2} Sc^{1/3} + 1,6542 \right)^2 \quad 5.20$$

$$f = 0,377193$$

Porém, da mesma forma que aconteceu em CF II, as réplicas da condição  $Q_2D_2V_1$  ficaram muito distantes da tendência observada. Portanto, assim como na correlação anterior, os dados desta condição foram retirados da modelagem e o ajuste foi refeito mantendo os mesmos critérios dos parâmetros. Logo, o resultado obtido está apresentado na Equação 5.21.

$$Sh = 0 + 0,004217 \left( Re^{1/2} Sc^{1/3} + 1,5051 \right)^2 \quad 5.21$$

$$f = 0,153848$$

Como esperado, a Equação 5.21 respeita as duas condições gerais decididas na Seção 5.4.1.2. Ou seja, para Reynolds tendendo a infinito, Sherwood também tende a infinito, e para Reynolds tendendo a zero Sherwood tem o valor de  $9,55 \cdot 10^{-3}$ . Este valor é maior que o referente à correlação PM I, o que reflete os problemas levantados na Seção anterior quanto à baixa confiabilidade dos dados geradores desta correlação.

A Figura 5.32 apresenta a relação entre  $Sh_{calc}$  e  $Sh_{exp}$ . E a Figura 5.33 apresenta duas simulações feitas usando a correlação PM II. O desvio médio relativo foi de 87,29 %.

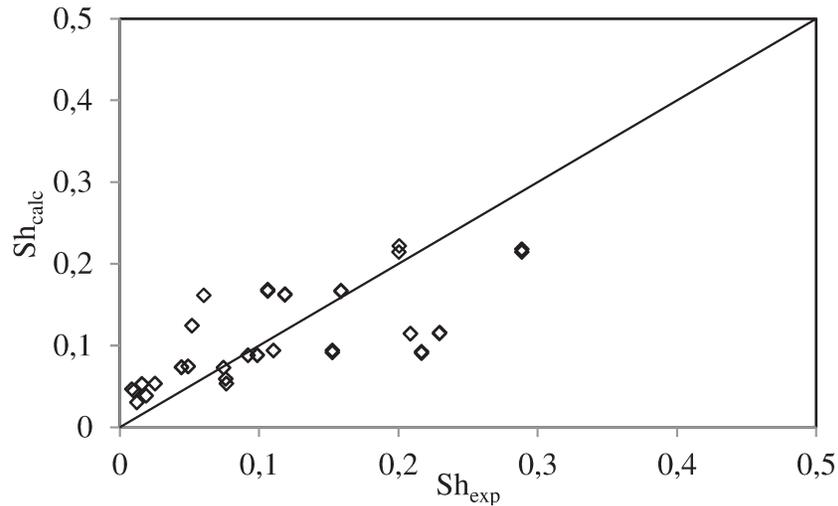


Figura 5.32 – Relação entre  $Sh_{calc}$  e  $Sh_{exp}$  sem *outlier* proveniente da correlação PM II

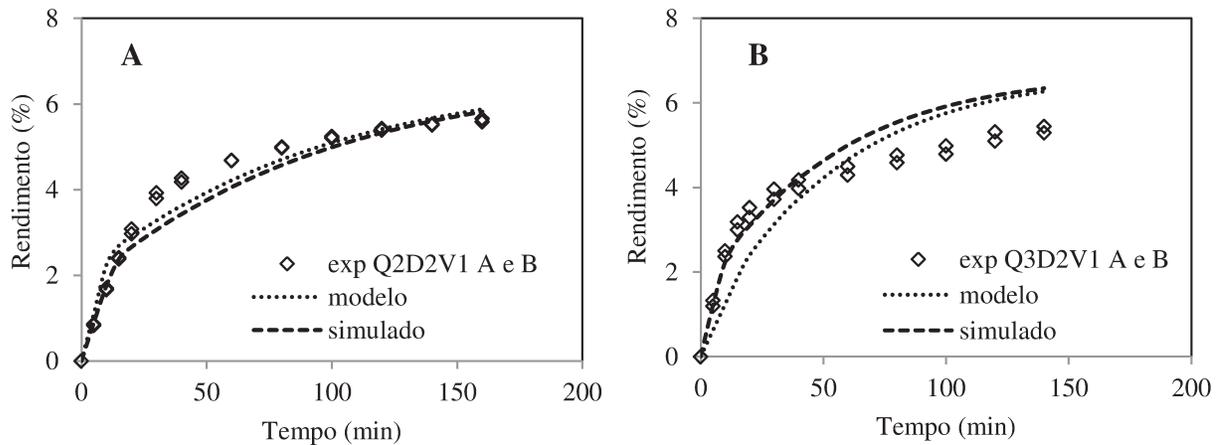


Figura 5.33 – Simulações das curvas de SFE de *Capsicum frutescens* lote 2 a 15MPa e 313 K usando  $k_{YA}$  calculado da correlação CF II: Q é a vazão do solvente:  $Q2=2,85 \cdot 10^{-4}$  kg/s;  $Q3=4,02 \cdot 10^{-4}$  kg/s; D é o diâmetro de partícula:  $D2=0,95$  mm; V é o volume do leito de extração:  $V1=54,37$  cm<sup>3</sup>.

Comparando a Figura 5.32 com a Figura 5.30, mais uma vez se repete a semelhança dos valores ajustados entre as correlações da convecção forçada e pseudo-mista. Assim como foi dito anteriormente, estes resultados indicam que, de fato, a convecção natural tem baixa influência nos processos estudados e que a convecção forçada é predominante.

Como os valores dos resultados se assemelham, era natural que as curvas simuladas apresentassem o mesmo comportamento. Mesmo a curva da Figura 5.33 A, referente à

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

condição de extração excluída, teve a mesma boa predição dos dados experimentais na etapa CER observada na simulação a partir de CF II.

Contudo, os bons resultados também obtidos pela correlação PM II ficam comprometidos pelos mesmos motivos da correlação CF II. Ou seja, a baixa confiabilidade dos parâmetros ajustados na modelagem múltipla completa compromete a validade física destas duas correlações.

### 5.4.3 Correlação III

Os resultados desta Seção foram obtidos a partir dos parâmetros ajustados da modelagem múltipla sem o volume maior,  $V_3$ . O número de Reynolds usado para a obtenção das correlações esteve na faixa entre 2,25 e 17,63. E, devido às condições de operação de pressão e temperatura terem sido as mesmas, o único valor do número de Schimdt calculado foi de 2,564.

#### 5.4.3.1 Convecção forçada CF III

Assim como em CF I e CF II, os critérios de ajuste dos parâmetros para a correlação CF III foram mantidos os mesmos. Desta forma, obteve-se a Equação 5.22:

$$Sh = 0,01373Re^{0,94095}Sc^{1/3} \quad 5.22$$

$$f = 0,215515$$

O valor de  $f$  foi influenciado pela existência, mais uma vez, de uma condição de extração cujo seu valor de  $Sh_{exp}$  ficou muito fora da linha identidade. Na Figura 5.34 que mostra a relação entre  $Sh_{calc}$  e  $Sh_{exp}$  é possível observar este *outlier*.

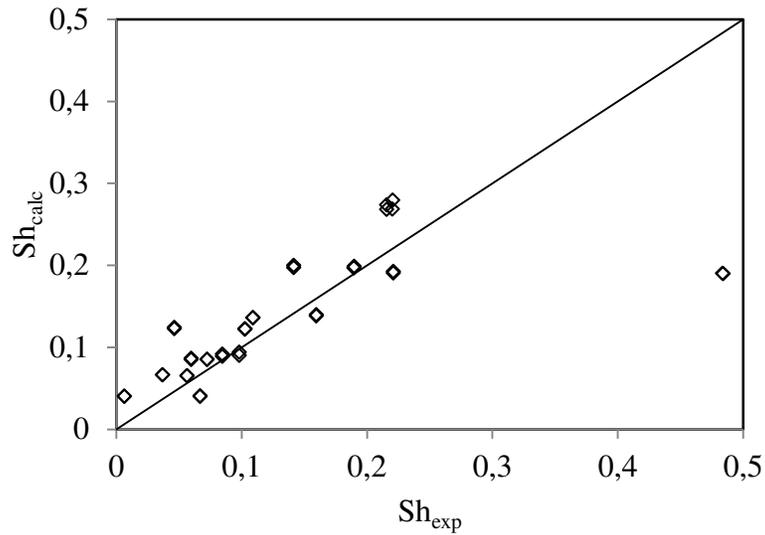


Figura 5.34 – Relação entre  $Sh_{calc}$  e  $Sh_{exp}$  proveniente da correlação CF II.

Desta vez, a condição cujas réplicas apresentaram este comportamento foi referente à maior vazão de solvente, o diâmetro de partícula intermediário e o menor volume,  $Q_3D_2V_1$ . E, como aconteceu em CF II, foi decidido retirar estes pontos dos dados de entrada e refazer o ajuste mantendo os mesmos critérios. Assim, foi obtida a Equação 5.23, que por sua vez, foi escolhida como a CF III:

$$Sh = 0,01213Re^{0,9254}Sc^{1/3} \quad 5.23$$

$$f = 0,0261131$$

Comparando os dois valores de  $f$ , nota-se que a retirada dos *outliers* permitiu um ajuste melhor, caracterizado tanto pelo menor valor da função objetivo quanto pela maior aproximação dos pontos à linha identidade, como está ilustrado na Figura 5.35. O desvio médio relativo foi de 48,88 %.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

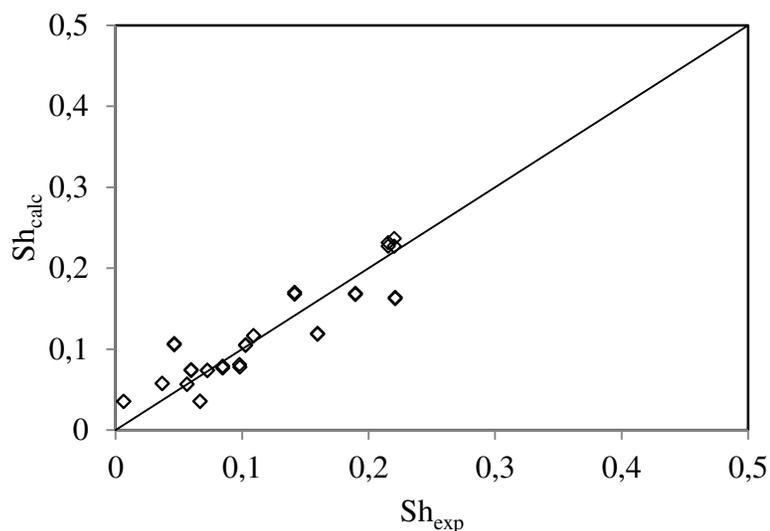


Figura 5.35 Relação entre  $Sh_{calc}$  e  $Sh_{exp}$  sem *outlier* proveniente da correlação CF III.

Os resultados obtidos foram considerados altamente satisfatórios por dois motivos que estão interligados: primeiro, a baixa diferença entre  $Sh_{calc}$  e  $Sh_{exp}$ ; segundo, os dados geradores desta correlação provenientes da modelagem múltipla sem  $V_3$  possuem seus significados físicos reforçados, pois levam em conta tanto a característica da matéria prima (mesmo valor de  $X_K$  para o mesmo diâmetro de partícula) quanto fenomenológica (mesmos valores de  $k_{YA}$  e  $k_{XA}$  para as réplicas) sem ter havido influência negativa dos outros parâmetros de processo. Em outras palavras, esta correlação, além de apresentar bons resultados de predição de Sherwood, ainda contornou as fragilidades observadas nas correlações I e II.

Logo, como o objetivo do cálculo de Sherwood é obter os valores dos coeficientes convectivos, bastava, então, avaliar a predição destes usando esta correlação. Assim, a Figura 5.36 apresenta a relação entre  $k_{YA}$  calculado a partir de CF III e  $k_{YA}$  ajustado na “modelagem múltipla sem  $V_3$ ”.

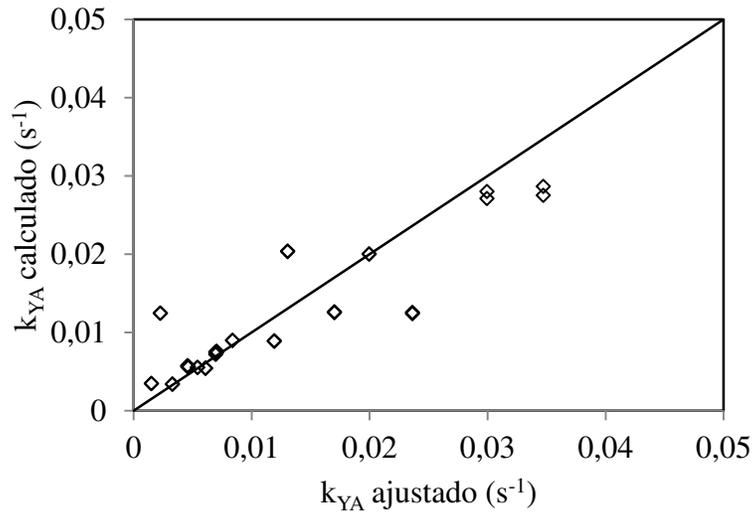


Figura 5.36 – Relação entre  $k_{YA}$  calculado e  $k_{YA}$  ajustado proveniente da correlação CF III.

As boas predições observadas em Sherwood também se repetiram para  $k_{YA}$ , validando ainda mais a correlação.

Na Figura 5.36 observou-se a existência de grupos de pontos que apresentaram praticamente o mesmo valor de  $k_{YA}$  calculado para diferentes valores de  $k_{YA}$  ajustado. Estes pontos correspondem às condições entre  $V_1$  e  $V_2$  mantendo vazão de solvente e diâmetro de partícula constantes. Ou seja, entre estes volumes houve um ajuste de valores de  $k_{YA}$  diferentes. Identificados os pontos, a explicação para o aspecto citado é dada pensando tanto pelo lado da correlação como pelo lado da modelagem. Pelo lado da correlação se sabe que, para as condições estudadas, o que afeta diretamente o valor de Sherwood é o número de Reynolds. E este número adimensional teve praticamente o mesmo valor entre  $V_1$  e  $V_2$  para o mesmo diâmetro de partícula e vazão de solvente, pois os valores dos diâmetros de suas colunas são os mesmos. Ou seja, a velocidade intersticial, usada para o cálculo de Reynolds foi a mesma para a mesma vazão nos dois volumes. Portanto, desde que seja mantida constante, além de outros parâmetros, a velocidade intersticial, a correlação não leva em conta a variação de volume, o que justifica estes valores similares entre  $V_1$  e  $V_2$ . Já pelo lado da modelagem, percebeu-se que o modelo de Sovová (1994) possui uma condição: o valor de  $k_{YA}$  se mantém constante quando a relação vazão de solvente por massa de matéria-prima ( $Q/F$ ) se mantiver constante. Como isto não acontece nas condições

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

estudadas, esta condição não foi cumprida e o  $k_{YA}$  variou em diferentes volumes mantendo a vazão e o diâmetro de partícula constantes. Todavia, as diferenças destes valores são pequenas no aspecto quantitativo e não afetam os resultados no plano qualitativo.

Outra forma de avaliação dos resultados dos valores de  $k_{YA}$  é através das simulações das cinéticas de extração. Mais uma vez o modelo de Sovová (1994) foi utilizado, e os outros parâmetros  $k_{XA}$  e  $X_K$  necessários para a simulação foram aqueles dos ajustes da “modelagem múltipla sem  $V_3$ ”. Assim, as Figuras 5.37 e 5.38 apresentam alguns exemplos destas simulações.

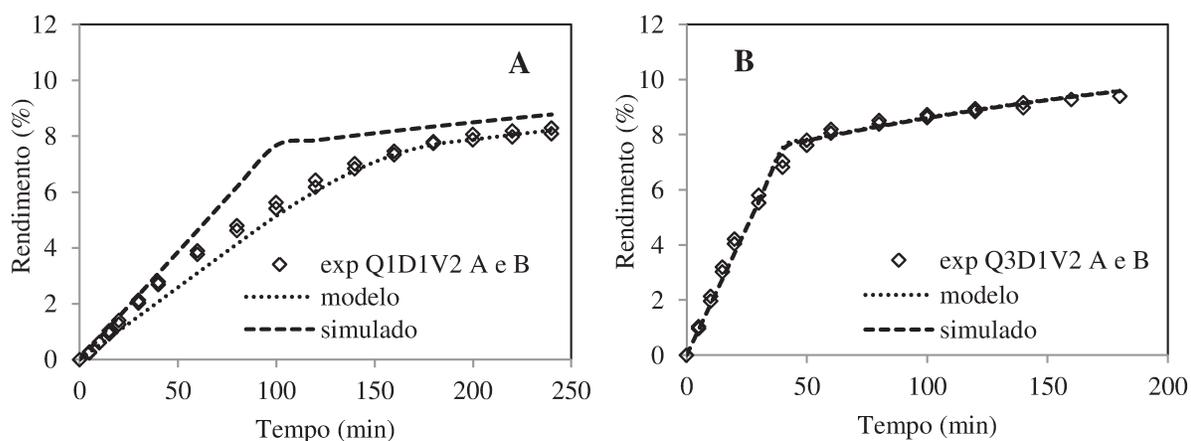


Figura 5.37 – Simulações das curvas de SFE de *Capsicum frutescens* lote 2 a 15MPa e 313 K usando  $k_{YA}$  calculado da correlação CF III para vazões diferentes: Q é a vazão do solvente:  $Q1=1,7 \cdot 10^{-4}$  kg/s;  $Q3=4,02 \cdot 10^{-4}$  kg/s; D é o diâmetro de partícula:  $D1=0,44$  mm; V é o volume do leito de extração:  $V2=93,09$  cm<sup>3</sup>.

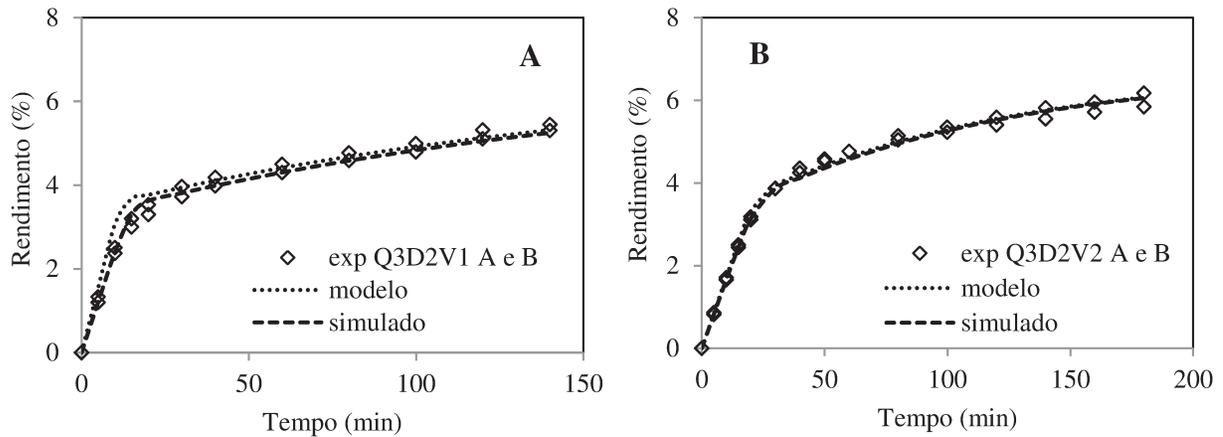


Figura 5.38 – Simulações das curvas de SFE de *Capsicum frutescens* lote 2 a 15MPa e 313 K usando  $k_{YA}$  calculado da correlação CF III para volumes de extração diferentes: Q é a vazão do solvente:  $Q3=4,02 \cdot 10^{-4}$  kg/s; D é o diâmetro de partícula:  $D2=0,95$  mm; V é o volume do leito de extração:  $V1=54,37$  cm<sup>3</sup>,  $V2=93,09$  cm<sup>3</sup>.

A Figura 5.37 A, que se refere à condição  $Q_1D_1V_2$ , apresenta um exemplo no qual o valor  $k_{YA}$  calculado gerou uma boa simulação apenas na etapa CER. O distanciamento observado na etapa FER se deve, provavelmente, à incompatibilidade do  $k_{YA}$  calculado com o  $k_{XA}$  ajustado. Já na Figura 5.37 B a simulação previu bem o comportamento da extração, indicando uma boa sintonia entre  $k_{YA}$  calculado e  $k_{XA}$  ajustado.

Na Figura 5.38 A, que se refere à condição de extração que foi identificada como *outlier*, mostrou que a simulação nas etapas CER e FER foi mais precisa que a curva ajustada. Isto se deve ao valor menor de  $k_{YA}$  calculado ( $1,20 \cdot 10^{-2}$  s<sup>-1</sup> para a repetição A e  $1,21 \cdot 10^{-2}$  s<sup>-1</sup> para a repetição B) comparado ao ajustado ( $3,62 \cdot 10^{-2}$  s<sup>-1</sup>) que, aparentemente, se mostrou mais adequado para a situação. A Figura 5.38 B se refere à mesma condição de vazão de solvente e diâmetro de partícula que a Figura 5.38 A, porém no volume intermediário. Como discutido anteriormente, nestas duas condições a correlação não faz distinção entre os volumes de extração. Logo, os valores de  $k_{YA}$  calculados da condição em  $V_2$  ( $1,25 \cdot 10^{-2}$  s<sup>-1</sup> para a repetição A e  $1,24 \cdot 10^{-2}$  s<sup>-1</sup> para a repetição B) foram praticamente os mesmos que na condição em  $V_1$ . E, como foi observado, esta diferença não afetou a qualidade da simulação.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O último ponto que faltava avaliar era se a correlação CF III seria capaz de prever o  $k_{YA}$  das condições de extração no volume de leito de extração maior,  $V_3$ . Para isso, foram realizadas simulações com o  $k_{YA}$  calculado referente a essa condição. O parâmetro  $X_K$  utilizado foi o mesmo da modelagem múltipla sem  $V_3$ . E o parâmetro  $k_{XA}$  usado foi o ajustado da modelagem II. Assim, a Figura 5.39 apresenta o resultado de duas simulações.

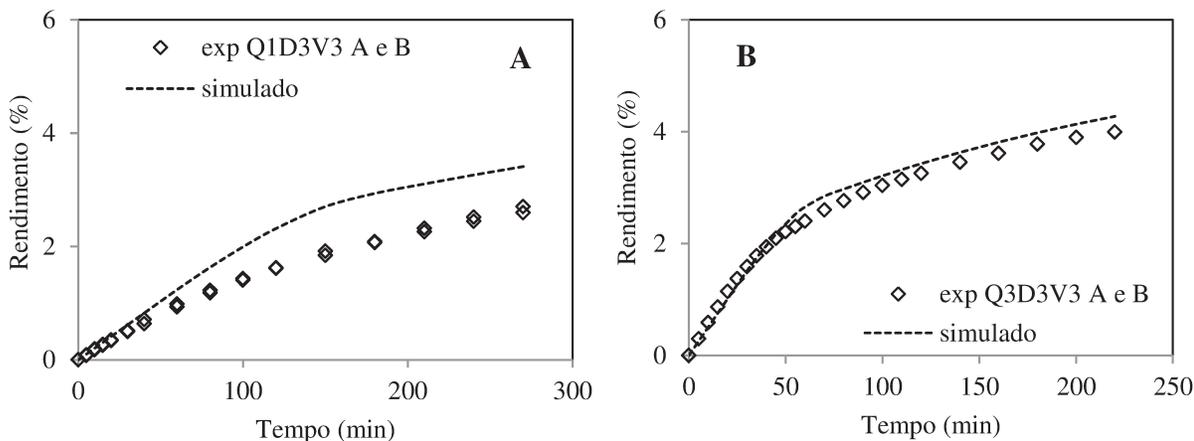


Figura 5.39 – Simulações das curvas de SFE de *Capsicum frutescens* lote 2 a 15MPa e 313 K usando  $k_{YA}$  calculado da correlação CF III no volume maior  $V_3$  e em vazões diferentes: Q é a vazão do solvente:  $Q_1=1,7 \cdot 10^{-4}$  kg/s,  $Q_3=4,02 \cdot 10^{-4}$  kg/s; D é o diâmetro de partícula:  $D_3=1,42$  mm; V é o volume do leito de extração:  $V_3=289,33$  cm<sup>3</sup>.

A simulação da Figura 5.39 A não representou bem o comportamento da cinética experimental. Os valores de  $k_{YA}$  calculados ( $1,13 \cdot 10^{-3}$  s<sup>-1</sup> para a repetição A e  $1,15 \cdot 10^{-3}$  s<sup>-1</sup> para a repetição B) aparentemente foram maiores que o valor real, pois o tempo calculado da etapa CER foi baixo, cerca de 65 minutos. Duas hipóteses foram levantadas para explicar este comportamento: a ocorrência de dispersão axial e/ou radial nesta condição, e desta forma, como dito anteriormente, o modelo de Sovová (1994) usado para a simulação, não é adequado; o número de Reynolds desta condição (2,18) não está na faixa para a qual a correlação foi gerada (entre 2,25 e 17,63). A segunda hipótese ganha força quando se olha para a Figura 5.39 B, na qual a simulação representou bem o comportamento experimental e o número de Reynolds da condição foi de 5,48, que está totalmente dentro da faixa.

Portanto, a correlação CF III se mostrou apta para os cálculos dos coeficientes convectivos. Seu principal diferencial são seus dados geradores provenientes da “modelagem múltipla sem  $V_3$ ”, o que lhe garante que seu sentido físico foi reforçado.

#### 5.4.3.2 Pseudo-mista PM III

Foi usada a mesma configuração de equação de PM I e PM II, seguindo os mesmos critérios de restrição dos limites dos parâmetros. Assim, o resultado obtido está apresentado na Equação 5.24:

$$Sh = 0 + 0,008328 \left( Re^{1/2} Sc^{1/3} + 0,0939 \right)^2 \quad 5.24$$

$$f = 0,2160258$$

Porém, assim como aconteceu em CF III, houve dois pontos sobrepostos fora da tendência que influenciaram o valor de  $f$ . Estes pontos foram os mesmos da correlação anterior, ou seja, as réplicas da condição  $Q_3D_2V_1$ . Repetindo a estratégia, foram retirados estes *outliers* do conjunto de dados de entrada da modelagem e o ajuste foi refeito obtendo a Equação 5.25.

$$Sh = 0 + 0,006567 \left( Re^{1/2} Sc^{1/3} + 0,2745 \right)^2 \quad 5.25$$

$$f = 0,0262805$$

A Equação 5.25 respeitou os dois critérios gerais estabelecidos para este tipo de correlação. Ou seja, para Reynolds tendendo a infinito Sherwood tende a infinito, e para Reynolds tendendo a zero Sherwood tem o valor de  $4,85 \cdot 10^{-4}$ . Este fato, ligado ao baixo valor de  $f$ , permitiu tomar a decisão de escolher a Equação 5.25 como a correlação PM III. Pelos mesmos motivos mencionados para a correlação CF III, a PM III tem o diferencial de ter sido gerada a partir dos dados da “modelagem múltipla sem  $V_3$ ”, na qual o significado físico dos parâmetros ajustados foi reforçado graças às restrições impostas para modelagem, além dos bons resultados gerados por ela.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os bons resultados obtidos por esta correlação podem ser observados na Figura 5.40, onde apresenta a relação entre o  $Sh_{calc}$  e o  $Sh_{exp}$ . O desvio médio relativo foi de 49,07 %.

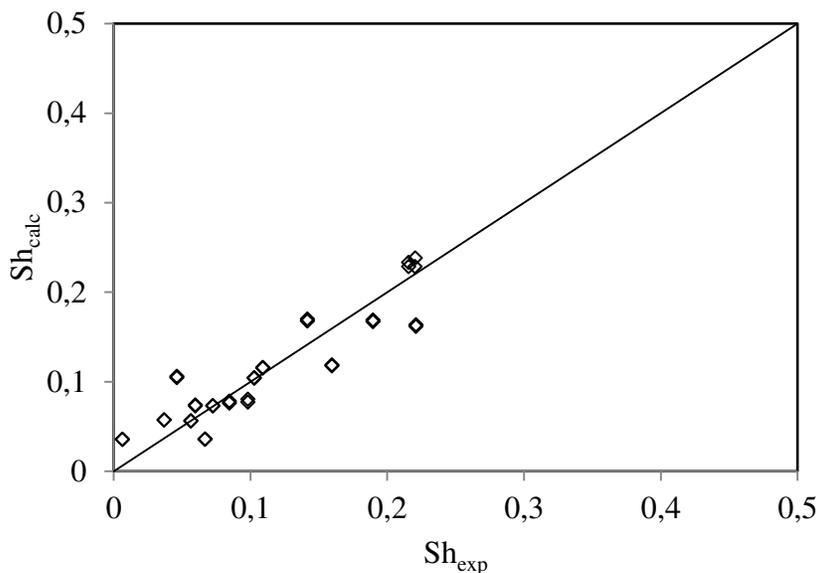


Figura 5.40– Relação entre  $Sh_{calc}$  e  $Sh_{exp}$  sem *outlier* proveniente da correlação PM III.

Assim como aconteceu entre as correlações CF I e PM I, e CF II e PM II, os resultados dos valores de Sherwood da correlação PM III se assemelharam bastante aos valores obtidos pela correlação CF III. Naturalmente, o mesmo aconteceu com os valores de  $k_{YA}$  e com os comportamentos das curvas simuladas. Portanto, fica mais claro o indício de que, para as condições estudadas neste trabalho, a convecção natural, mesmo que tenha existido, teve pouca participação no processo extrativo. Logo, a diferença entre as duas correlações está simplesmente na essência do processo. Ou seja, ou se considera que o processo é completamente dominado pela convecção forçada ou que a convecção natural existe e que tem pouca influência no processo. Provavelmente, para valores de número de Reynolds menores, seja mais aconselhado usar a PM III, pois é provável que a participação da convecção natural seja maior. Da mesma forma, para números de Reynolds maiores é aconselhado o uso da correlação CF III. A definição de qual o número de Reynolds limite para passar de uma correlação a outra é difícil, devido às complexidades do processo. Assim, fica a sugestão para futuros estudos. Outra restrição referente às correlações CF III e

PM III, assim como para as outras propostas, está no valor do número de Schmidt que foi o mesmo em todas as condições estudadas, devido à manutenção das condições de pressão e temperatura. Logo, não se saberia dizer como seriam os resultados de Sherwood para a SFE de *Capsicum frutescens* em outras condições de pressão e temperatura, ficando esta como outra sugestão para estudos futuros.

Para finalizar é importante ressaltar que as correlações propostas neste trabalho são modelos secundários gerados a partir de um modelo primário, Sovová (1994). Para tanto, aconselha-se, no uso das correlações, manter os mesmos critérios de cálculo do coeficiente de transferência de massa relacionado à convecção. Em outras palavras, aconselha-se calcular o  $k_{YA}$  a partir do  $k_f$  obtido da correlação, e usar o primeiro nas análises fenomenológicas e nas simulações.

### 5.5 Aumento de escala

A Figura 5.41 apresenta as cinéticas obtidas em escala laboratorial e piloto juntamente com suas respectivas curvas ajustadas. A Tabela 5.9 apresenta os valores dos parâmetros ajustados com o modelo de Sovová (1994), bem como o valor da função objetivo minimizada pelo método de ajuste.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

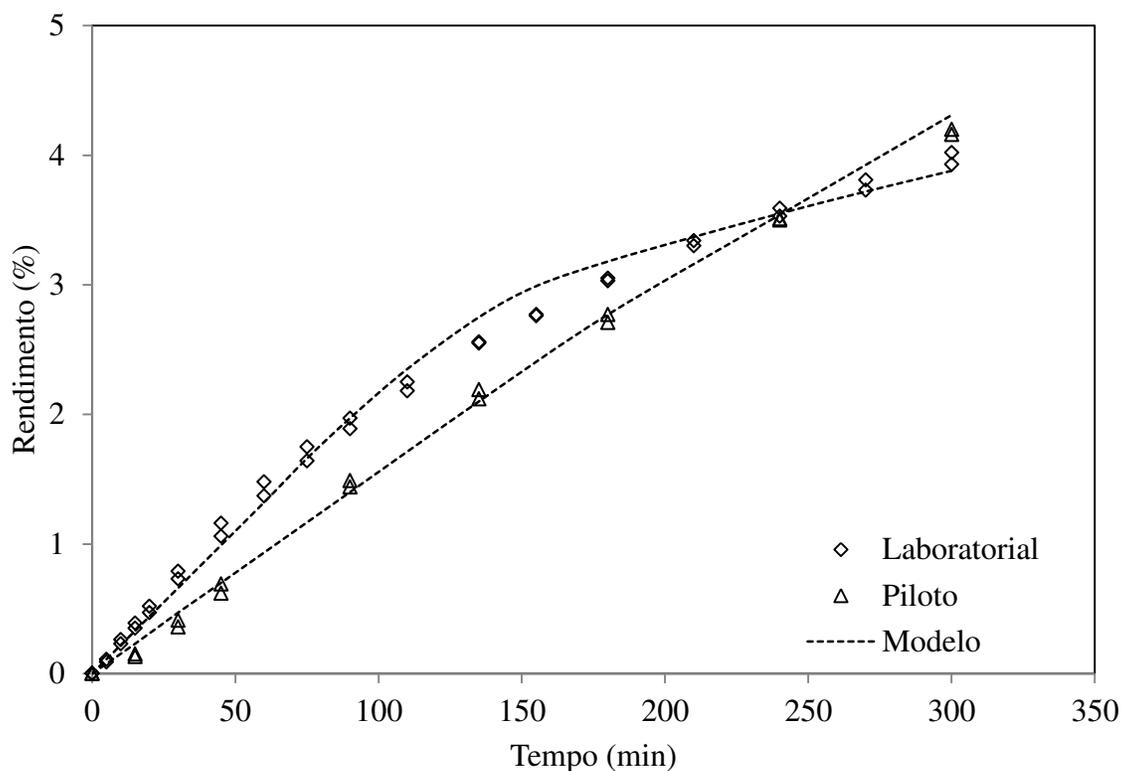


Figura 5.41 – Ajuste das curvas de SFE de *Capsicum frutescens* do lote 2 a 15MPa e 313 K em escala laboratorial e piloto;  $Q_{CO_2}$  laboratorial =  $1,65 \cdot 10^{-4}$  kg/s;  $Q_{CO_2}$  piloto =  $3,3 \cdot 10^{-3}$  kg/s.

Tabela 5.9 – Parâmetros do modelo e função objetivo para as SFE de *Capsicum frutescens* do lote 2 a 15MPa e 313 K em escala laboratorial e piloto.

Parâmetro	Laboratorial	Piloto
$t_{CER}$ (min)	82	145
$X_k$ (kg soluto/kg substrato)	0,0413	0,0400
$k_{YA}$ ( $s^{-1}$ )	$1,08 \cdot 10^{-3}$	$6,95 \cdot 10^{-4}$
$k_{XA}$ ( $s^{-1}$ )	$1,90 \cdot 10^{-5}$	$4,30 \cdot 10^{-5}$
$f$	$3,93 \cdot 10^{-7}$	$2,51 \cdot 10^{-5}$

O objetivo de um estudo de *scale up* é poder reproduzir o mesmo comportamento observado na escala laboratorial em uma escala maior. Pela Figura 5.41 se observou que este objetivo não foi alcançado. As curvas tiveram comportamentos diferentes nas duas

escalas. Da mesma forma, os valores dos parâmetros ajustados, disponíveis na Tabela 5.9, tiveram valores diferentes que explicam as distinções entre as cinéticas. Entre eles, as diferenças mais claras estão no coeficiente relacionado à transferência de massa convectiva,  $k_{YA}$ , e o tempo de extração constante ( $t_{CER}$ ). O parâmetro  $X_K$ , por outro lado, apresentou valores similares entre as duas escalas, o que é esperado, pois as características da matéria-prima (pré-tratamento e diâmetro de partícula) e as condições de processo de pressão e temperatura foram as mesmas para os dois ensaios.

Pela Tabela 5.9 se observou que o tempo de extração constante,  $t_{CER}$ , foi maior na escala piloto. Partindo do ponto que este parâmetro é controlado unicamente pelo fenômeno convectivo, era esperado, então, que o coeficiente convectivo fosse menor nesta escala, como de fato aconteceu. Três hipóteses foram levantadas para explicar as diferenças observadas nas duas escalas:

- Extrações em leitos maiores exigem cuidados no empacotamento. O controle não é o mesmo que em escala laboratorial e, portanto, o risco de um empacotamento irregular, ocasionando a formação de caminhos preferenciais do solvente é aumentado. E se, de fato, houve formação destes caminhos preferenciais o solvente não alcançaria todo o soluto de fácil acesso e o sistema trabalharia com uma relação  $Q_{CO_2}/F$  maior que a planejada. Assim, a taxa de extração é reduzida, provocando um maior  $t_{CER}$  e um menor  $k_{YA}$  quando comparado à cinética na escala laboratorial.
- A etapa de separação é diferente nas duas escalas. Na escala pequena o extrato é recuperado em um único recipiente através da redução direta à pressão atmosférica, que acontece na válvula de expansão na saída da linha. Assim, pouco resíduo de extrato permanece na linha do equipamento. Já no equipamento piloto, a alta vazão de solvente exige o uso de separadores com redução gradual de pressão para evitar a formação de gelo proveniente da expansão isoentalpica. Assim, uma grande quantidade de extrato depositado nas paredes dos separadores foi observada, exigindo o uso do solvente orgânico etanol para recuperá-lo através da lavagem das paredes. Desta forma, uma etapa a mais de separação foi realizada, pois foi necessário evaporar o etanol a vácuo para obter o extrato livre de solvente. Portanto, devido a esta complexidade na obtenção do extrato não se podem descartar perdas do mesmo durante todo o processo,

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

seja no extrato que ainda permaneceu na parede do extrato, seja na perda de compostos voláteis na evaporação do etanol. Com tudo isso, a coleta do extrato pode ter ocorrido em uma taxa menor que em condições ideais, refletindo nas diferenças observadas nas curvas entre as duas escalas.

- A diferença observada na geometria do leito, caracterizada pela relação  $H_P/d_L$  disponível na Tabela 5.9, pode ter influenciado nas diferenças entre as curvas. A menor escala apresentou uma relação menor que a escala piloto, 1,7 contra 4,5. Altos valores de  $H_P/d_L$  podem aumentar o gradiente de concentração na fase fluida entre a saída e a entrada da coluna de extração. Isto pode gerar a dispersão axial, e como discutido anteriormente, o modelo de Sovová (1994) seria inadequado para o ajuste, o que justificaria as diferenças entre os parâmetros ajustados das duas escalas.

A Tabela 5.10 apresenta os valores dos números adimensionais Reynolds e Schimdt para cada escala e os valores de Sherwood e  $k_{YA}$  calculados a partir das novas correlações CF III e PM III.

Tabela 5.10 – Parâmetros calculados a partir das correlações CF III e PM III para as SFE de *Capsicum frutescens* do lote 2 a 15MPa e 313 K em escala laboratorial e piloto.

Escala	Sc	Re	CF III		PM III	
			Sh <sub>calc</sub>	$k_{YAcalc} (s^{-1})$	Sh <sub>calc</sub>	$k_{YAcalc} (s^{-1})$
Laboratorial	2,564	1,0943	0,01792	$2,99 \cdot 10^{-3}$	0,01897	$3,17 \cdot 10^{-3}$
Piloto	2,564	6,5576	0,09469	$1,74 \cdot 10^{-2}$	0,09385	$1,70 \cdot 10^{-2}$

Comparando os valores de  $k_{YA}$  da escala laboratorial obtidos pela pelas novas correlações com aquele ajustado da modelagem matemática na Tabela 5.10 percebe-se que eles são diferentes, muito provavelmente devido ao número de Reynolds desta extração estar fora da faixa na qual as correlações foram obtidas (entre 2,25 e 17,63). Já a diferença observada, na escala piloto, entre o  $k_{YA}$  das correlações e o ajustado mostra um valor muito maior para o coeficiente obtido pelas correlações, mesmo que o valor do número de Reynolds esteja dentro da faixa citada anteriormente. Isto pode estar indicando que a convecção natural, tanto negligenciada ou considerada baixa nas duas correlações, não poderia ser desprezada em uma escala maior. Portanto, isto apresentaria uma nova restrição

das correlações propostas neste trabalho, sendo necessário para estudos futuros um melhor detalhamento.

## *5. RESULTADOS E DISCUSSÃO*

## 6 CONCLUSÕES

Foram propostas seis novas correlações dos números adimensionais de Sherwood, de Reynolds e de Schmidt levando em conta a existência exclusiva da convecção forçada (CF I, CF II e CF III) ou a existência mista da convecção forçada e natural, sendo que a influência desta última foi considerada como baixa (PM I, PM II e PM III).

As correlações CF III e PM III foram obtidas da modelagem que impôs restrições aos ajustes dos parâmetros e por consequência os mesmos tiveram seus significados reforçados. Estas correlações apresentaram boa eficácia no cálculo do coeficiente convectivo para o sistema pimenta *Capsicum frutescens* e CO<sub>2</sub> supercrítico em uma faixa do número de Reynolds entre 2,25 e 17,63.

No entanto, as duas correlações, que levaram em conta a inexistência ou a baixa influência da convecção natural, não foram capazes de prever com coerência o coeficiente convectivo de uma extração supercrítica de *Capsicum frutescens* realizada em escala piloto. Este fato dá indícios que nesta escala a convecção natural pode ter uma participação maior no processo de extração. Todavia, novos estudos nesta linha serão necessários.

As correlações propostas foram obtidas através dos valores dos parâmetros ajustados do modelo de Sovová (1994) nas diferentes modelagens dos dados cinéticos experimentais da extração supercrítica de *Capsicum frutescens*. Estes dados foram obtidos na condição de 15 MPa e 313 K que apresentou a melhor combinação rendimento de extração e teor de capsaicínides na etapa de planejamento experimental. Os ajustes múltiplos apresentaram bons resultados, além de terem reforçados os valores físicos dos parâmetros devido às restrições impostas ao método de ajuste. Apenas se observou que os ajustes obtidos com os dados cinéticos no volume maior V<sub>3</sub> apresentaram incoerências. Desta forma, a “modelagem múltipla sem V<sub>3</sub>” apresentou resultados dos parâmetros mais consistentes, e estes permitiram a obtenção das correlações CF III e PM III.

Para pesquisas futuras seguindo a mesma linha deste trabalho, sugere-se:

- O estudo aprofundado da solubilidade do extrato no CO<sub>2</sub> supercrítico e a influência que ela tem nos resultados da modelagem. Pois, como visto nas Equações referentes à

## 6. CONCLUSÕES

transferência de massa interfacial, 3.6 e 3.7, a solubilidade é a peça chave deste fenômeno e conseqüentemente o ajuste dos parâmetros  $k_{YA}$  e  $k_{XA}$  é totalmente influenciado por ela.

- O estudo aprofundado da relação número de Reynolds e convecção natural em processos de extração supercrítica. Ou seja, um estudo mostrando a possibilidade de indicar qual seria o valor do número de Reynolds a qual a convecção natural pode ser desprezada ou não.
- Avaliar se as correlações propostas neste trabalho teriam um bom desempenho para SFE de *Capsicum frutescens* em outras condições de pressão e temperatura. Se caso positivo, estender o estudo para outras espécies vegetais.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASAE, American Society of Agricultural Engineers. **Method of Determining and Expressing Fineness of Feed Materials by Sieving**. American Society of Agricultural Engineers Standards: 447-550 p. 1998.

BARBEIRO, G. F.; LIAZID, A.; PALMA, M.; BARROSO, C. G. Ultrasound assisted extraction of capsaicinoids from peppers. **Talanta**, v. 75, p. 1332-1337, 2008.

BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. **Fenômenos de transporte**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2004.

BOAL, D. H. Atoms, nuclei and particles. In: (Ed.). **Modern physics: from quarks to galaxies**. Fifth edition. Vancouver: Simon Fraser University, 1996. p.7.

BRUNNER, G. **Gas extraction : an introduction to fundamentals of supercritical fluids and the application to separation processes**. Darmstadt; New York: Steinkopff ; Springer, 1994.

BRUNNER, G. Supercritical fluids: technology and application to food processing. **Journal of Food Engineering**, v. 67, n. 1-2, p. 21-33, Mar 2005.

CARVALHO, E. P.; PISNITCHENKO, F.; MEZZOMO, N.; FERREIRA, S.R.S.; MARTÍNEZ, J. M.; MARTÍNEZ, J. Low Order-Value Multiple Fitting for supercritical fluid extraction models. **Computers & Chemical Engineering**, v. 40, n. 0, p. 148-156, 2012.

CARVALHO, J. C. T.; GOSMANN, G.; SCHENKEL, E. P. Compostos fenólicos simples e heterosídicos. In: SIMÕES, C. M. O., *et al* (Ed.). **Farmacognosia : da planta ao medicamento**. Florianópolis, SC; Porto Alegre, RS: Editora da UFSC ; Editora da UFRGS, 2007. p.529-532.

CREMASCO, M. A. **Fundamentos de transferência de massa**. 2<sup>a</sup> ed. Campinas, SP: Editora da Unicamp, 2002.

DAOOD, H. G. ; ILLES, V ; GNAYFEED, M. H.; MÉSZAROS, B.; HORVÁTH, G.; BIACS, P. A. Extraction of pungent spice paprika by supercritical carbon dioxide and subcritical propane. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 23, n. 2, p. 143-152, 2002.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

DEL VALLE, J. M.; AGUILERA, J. M. High pressure CO<sub>2</sub> extraction. Fundamentals and applications in the food industry. **Food Science and Technology International**, v. 5, n. 1, p. 1-24, Feb 1999.

DEL VALLE, J. M.; DE LA FUENTE, J. C. Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of oilseeds: Review of kinetic and equilibrium models. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 46, n. 2, p. 131-160, 2006.

DEL VALLE, J. M.; NAPOLITANO, P.; FUENTES, N. Estimation of Relevant Mass Transfer Parameters for the Extraction of Packed Substrate Beds Using Supercritical Fluids. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 39, n. 12, p. 4720-4728, 2000/11/19 2000.

DEL VALLE, J. M.; URREGO, F. A. Free solute content and solute-matrix interactions affect apparent solubility and apparent solute content in supercritical CO<sub>2</sub> extractions. A hypothesis paper. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 66, n. 0, p. 157-175, 2012.

DUARTE, C. ; MOLDAO-MARTINS, M.; GOUVEIA, A. F.; DA COSTA, S. B.; LEITÃO, A. E.; BERNARDO-GIL, M. G. Supercritical fluid extraction of red pepper (*Capsicum frutescens* L.). **Journal of Supercritical Fluids**, v. 30, n. 2, p. 155-161, Jul 2004.

FERREIRA, S. R. S. **Cinética de transferência de massa na extração supercrítica de óleo essencial de pimenta-do-reino**. 1996. 238 Tese (Doutorado). Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

FIORI, L.; BASSO, D.; COSTA, P. Supercritical extraction kinetics of seed oil: A new model bridging the 'broken and intact cells' and the 'shrinking-core' models. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 48, n. 2, p. 131-138, 2009.

GOTO, M.; ROY, B. C.; HIROSE, T. Shrinking-core leaching model for supercritical-fluid extraction. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 9, n. 2, p. 128-133, 1996.

HUANG, Z.; SHI, X.; JIANG, W. Theoretical models for supercritical fluid extraction. **Journal of Chromatography A**, v. 1250, n. 0, p. 2-26, 2012.

HUANG, Z. ; YANG, M. J.; LIU, S. F.; MA, Q. Supercritical carbon dioxide extraction of Baizhu: Experiments and modeling. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 58, n. 1, p. 31-39, Aug 2011.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. Edição IV, Brasília: Instituto Adolfo Lutz, 2005.

KHAN, I. A.; ABOURASHED, E. A. **Leung's encyclopedia of common natural ingredients : used in food, drugs, and cosmetics**. Hoboken, N.J.: John Wiley & Sons, Inc., 2010.

KNAFF, G.; SCHLÜNDER, E. U. Mass transfer for dissolving solids in supercritical carbon dioxide: Part I: Resistance of the boundary layer. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 21, n. 3, p. 151-162, 1987.

LIM, G. B.; HOLDER, G. D.; SHAH, Y. T. Mass transfer in gas-solid systems at supercritical conditions. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 3, n. 4, p. 186-197, 1990.

LUCAS, S.; CALVO, M. P.; GARCIA-SERNA, J.; PALENCIA, C.; COCERO, M. J. Two-parameter model for mass transfer processes between solid matrixes and supercritical fluids: Analytical solution. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 41, n. 2, p. 257-266, 2007.

MACHMUDAH, S.; IZUMI, T.; SASAKI, M.; GOTO, M. Extraction of pungent components from Japanese pepper (*Xanthoxylum piperitum* DC.) using supercritical CO<sub>2</sub>. **Separation and Purification Technology**, v. 68, n. 2, p. 159-164, Aug 5 2009.

MARTÍNEZ, J. **Etudo de modelos de transferência de massa na interface sólido-fluído durante processos de extração supercrítica**. 2002. 140 Dissertação (Mestrado). Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

MARTINEZ, J.; MONTEIRO, A. R.; ROSA, P. T. V.; MARQUES, M. O. M.; MEIRELES, M. A. A. Multicomponent model to describe extraction of ginger oleoresin with supercritical carbon dioxide. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 42, n. 5, p. 1057-1063, Mar 2003.

MARTÍNEZ, J.; ROSA, P. T. V.; MEIRELES, M. A. A. Extraction of Clove and Vetiver Oils with Supercritical Carbon Dioxide: Modeling and Simulation. **The Open Chemical Engineering Journal**, v. 1, p. 1-7, 2007.

MARTINEZ, J. L.; VANCE, S. W. Supercritical Extraction Plants Equipment, Process and Costs. In: MARTINEZ, J. L. (Ed.). **Supercritical fluid extraction of nutraceuticals and bioactive compounds**. Boca Raton, FL: CRC Press, 2008.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

MCHUGH, M. A.; KRUKONIS, V. J. **Supercritical fluid extraction principles and practice**. Boston: Butterworth-Heinemann, 1994.

MEDINA, I. Determination of diffusion coefficients for supercritical fluids. **Journal of Chromatography A**, v. 1250, n. 0, p. 124-140, 2012.

MONGKHOLKHAJORN SILP, D.; DOUGLAS, S.; DOUGLAS, P. L.; ELKAMEL, A.; TEPPAITOON, W.; PONGAMPHAI, S. Supercritical CO<sub>2</sub> extraction of nimbin from neem seeds - A modelling study. **Journal of Food Engineering**, v. 71, n. 4, p. 331-340, 2005.

MUKHOPADHYAY, M. **Natural extracts using supercritical carbon dioxide**. Boca Raton, Fla.: CRC Press, 2000.

NIST, N. I. O. S. A. T. Material measurement laboratory. 2011. Disponível em: < <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=404864&Units=SI> >. Acesso em: 28/11/2012.

NIST, N. I. O. S. A. T. Thermophysical Properties of Fluid Systems. 2012. Disponível em: < <http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/> >. Acesso em: 03/04/2012.

OLIVEIRA, E. L. G.; SILVESTRE, A. J. D.; SILVA, C. M. Review of kinetic models for supercritical fluid extraction. **Chemical Engineering Research & Design**, v. 89, n. 7A, p. 1104-1117, Jul 2011.

PERVA-UZUNALIC, A. et al. Extraction of chilli pepper (var. Byedige) with supercritical CO<sub>2</sub>: Effect of pressure and temperature on capsaicinoid and colour extraction efficiency. **Food Chemistry**, v. 87, n. 1, p. 51-58, 2004.

POWELL, M. J. D. **Subroutine BOBQYA**: Department of Applied Mathematics and Theoretical Physics, Cambridge University 2009.

PRADO, J. M. **Estudo do aumento de escala do processo de extração supercrítica em leite fixo**. 2010. Tese (Doutorado). Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

PRADO, J. M.; DALMOLIN, I.; CARARETO, N. D. D.; BASSO, R. C.; MEIRELES, A. J. A.; OLIVEIRA, J. V.; BATISTA, E. A. C.; MEIRELES, M. A. A. Supercritical fluid extraction of grape seed: Process scale-up, extract chemical composition and economic evaluation. **Journal of Food Engineering**, v. 109, n. 2, p. 249-257, 2012.

RAVENTÓS, M.; DUARTE, S.; ALARCÓN, R. Application and Possibilities of Supercritical CO<sub>2</sub> Extraction in Food Processing Industry: An Overview. **Food Science and Technology International**, v. 8, n. 5, p. 269-284, October 1, 2002 2002.

REVERCHON, E.; DE MARCO, I. Supercritical fluid extraction and fractionation of natural matter. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 38, n. 2, p. 146-166, Sep 2006.

REYES-ESCOGIDO, M.; GONZALEZ-MONDRAGON, E. G.; VAZQUEZ-TZOMPANTZI, E. Chemical and Pharmacological Aspects of Capsaicin. **Molecules**, v. 16, n. 2, p. 1253-1270, 2011.

RODRIGUES, V. M.; SOUZA, E. M. B. D.; MONTEIRO, A. R.; CHIAVONE-FILHO, O.; MARQUES, M. O. M.; MEIRELES, M. A. A. Determination of the solubility of extracts from vegetable raw material in pressurized CO<sub>2</sub>: a pseudo-ternary mixture formed by cellulosic structure+solute+solvent. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 22, n. 1, p. 21-36, 2002.

ROSA, T. V. R.; MEIRELES, M. A. A. Supercritical and Pressurized Fluid Extraction Applied to Food Industry: Fundamentals of Supercritical Extraction from Solid Matrices. In: MEIRELES, M. A. A. (Ed.). **Extracting bioactive compounds for food products : theory and applications**. Boca Raton: CRC Press, 2009. p.269-286.

SHI, J.; KAKUDA, Y.; ZHOU, X. Q.; MITTAL, G.; PAN, Q. M. Correlation of mass transfer coefficient in the extraction of plant oil in a fixed bed for supercritical CO<sub>2</sub>. **Journal of Food Engineering**, v. 78, n. 1, p. 33-40, Jan 2007.

SOVOVA, H. Rate of the Vegetable Oil Extraction with Supercritical Co<sub>2</sub> .1. Modeling of Extraction Curves. **Chemical Engineering Science**, v. 49, n. 3, p. 409-414, Feb 1994.

SOVOVA, H. Mathematical model for supercritical fluid extraction of natural products and extraction curve evaluation. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 33, n. 1, p. 35-52, Jan 2005.

SOVOVÁ, H. Steps of supercritical fluid extraction of natural products and their characteristic times. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 66, n. 0, p. 73-79, 2012.

SURASSMO, S.; MIN, S. G.; BEJRAPHA, P.; CHOI, M. J. Effects of surfactants on the physical properties of capsicum oleoresin-loaded nanocapsules formulated through the emulsion-diffusion method. **Food Research International**, v. 43, n. 1, p. 8-17, 2010.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

TAN, C.-S.; LIANG, S.-K.; LIOU, D.-C. Fluid-solid mass transfer in a supercritical fluid extractor. **The Chemical Engineering Journal**, v. 38, n. 1, p. 17-22, 1988.

TAN, C. S.; LIOU, D. C. Axial dispersion of supercritical carbon dioxide in packed beds. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 28, n. 8, p. 1246-1250, 1989.

UQUICHE, E.; DEL VALLE, J. M.; ORTIZ, J. Supercritical carbon dioxide extraction of red pepper (*Capsicum annum* L.) oleoresin. **Journal of Food Engineering**, v. 65, n. 1, p. 55-66, 2004.

VILELA, N. J.; RIBEIRO, C. S. D. C.; MADAIL, J. C. M. Eficiência técnico-econômico de quatro sistemas de produção de pimentas *Capsicum*. **Embrapa - Empresa Brasileira de pesquisas Agropecuárias**, Julho 2008.

WAKAO, N.; FUNAZKRI, T. Effect of fluid dispersion coefficients on particle-to-fluid mass transfer coefficients in packed beds. **Chemical Engineering Science**, v. 33, n. Great Britain, p. 1375-1384, 1978.

WILLIAMS, J. R.; CLIFFORD, A. A. **Supercritical Fluid Methods and Protocols. Methods in Biotechnology**, . Springer, 2000.

YENER, M. E.; OZKAL, S. G.; BAYINDIRLI, L. Mass transfer modeling of apricot kernel oil extraction with supercritical carbon dioxide. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 35, n. 2, p. 119-127, Sep 2005.

## 8 APÊNDICE

### 8.1 Matéria-prima

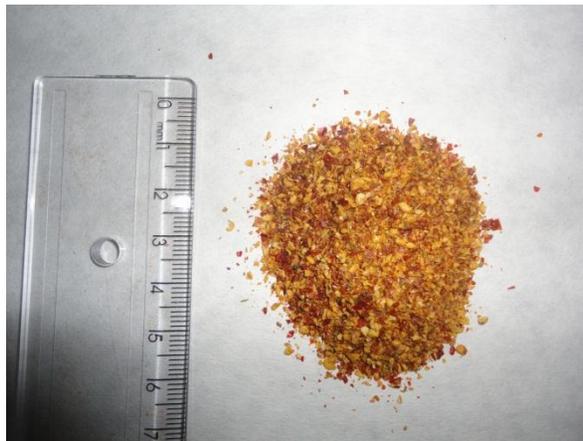


Figura 8.1 – Amostra seca e moída de *Capsicum frutescens* do lote 2-A com diâmetro médio de partícula de 0,66 mm.



Figura 8.2 – Amostra seca e moída de *Capsicum frutescens* do lote 2-D1 com diâmetro médio de partícula de 0,44 mm

## 8. APÊNDICE



Figura 8.3 – Amostra seca e moída de *Capsicum frutescens* do lote 2-D2 com diâmetro médio de partícula de 0,95 mm



Figura 8.4 – Amostra seca e moída de *Capsicum frutescens* do lote 2-D3 com diâmetro médio de partícula de 0,44 mm

## 8.2 Dados das cinéticas e modelagem

Tabela 8.1 – Dados experimentais da curva cinética de SFE de *Capsicum frutescens* do lote 1-L a 15MPa e 313 K e vazão de solvente de  $1,68 \cdot 10^{-4}$  kg/s e leito de extração de  $6,57 \text{ cm}^3$ 

Tempo (min)	$M_{CO_2}$ (kg)	Experimental A		Experimental B	
		$F = 4.31 \text{ g}$		$F = 4.30 \text{ g}$	
		Extrato (g)	Rendimento (%)	Extrato (g)	Rendimento (%)
0	0,000	0	0,000	0	0,000
5	0,050	0,249	5,780	0,263	6,120
10	0,101	0,339	7,870	0,339	7,872
15	0,151	0,382	8,865	0,395	9,184
20	0,202	0,395	9,157	0,405	9,412
30	0,302	0,410	9,524	0,420	9,767
40	0,403	0,420	9,754	0,428	9,944
60	0,605	0,427	9,906	0,437	10,149
80	0,806	0,440	10,202	0,452	10,503
100	1,008	0,455	10,545	0,460	10,688
120	1,210	0,478	11,095	0,475	11,035
150	1,512	0,486	11,283	0,485	11,271
180	1,814	0,492	11,419	0,494	11,472
210	2,117	0,495	11,489	0,503	11,685
240	2,419	0,498	11,556	0,507	11,771
300	3,024	0,505	11,715	0,531	12,331
320	3,226	0,508	11,786	0,535	12,433

## 8. APÊNDICE

Tabela 8.2 – Dados experimentais da curva cinética de SFE de *Capsicum frutescens* do lote 1-E a 15MPa e 313 K e vazão de solvente de  $1,68 \cdot 10^{-4}$  kg/s e leito de extração de  $6,57 \text{ cm}^3$

Tempo (min)	$M_{CO_2}$ (kg)	Experimental A		Experimental B	
		$F = 4.31 \text{ g}$		$F = 4.30 \text{ g}$	
		Extrato (g)	Rendimento (%)	Extrato (g)	Rendimento (%)
0	0,000	0	0,000	0	0,000
5	0,050	0,144	3,351	0,131	3,037
10	0,101	0,246	5,720	0,231	5,379
15	0,151	0,343	7,973	0,335	7,794
20	0,202	0,406	9,441	0,434	10,083
30	0,302	0,477	11,077	0,486	11,290
40	0,403	0,489	11,365	0,502	11,669
60	0,605	0,503	11,682	0,518	12,044
80	0,806	0,512	11,884	0,531	12,345
100	1,008	0,515	11,952	0,539	12,534
120	1,210	0,525	12,202	0,544	12,645
150	1,512	0,537	12,483	0,550	12,798
180	1,814	0,545	12,657	0,555	12,912
210	2,117	0,552	12,833	0,560	13,014
240	2,419	0,559	12,974	0,564	13,105
300	3,024	0,573	13,300	0,569	13,234
330	3,326	0,579	13,450	0,574	13,342
360	3,629	0,591	13,737	0,578	13,441

Tabela 8.3 – Parâmetros de processo das curvas de SFE de *Capsicum frutescens* do lote 2 a 15MPa e 313 K

Extração	Condição	Repetição	$H$ (cm)	$d_L$ (cm)	$H/d_L$	$V_i$ (cm <sup>3</sup> )	$M$ (g)	$Q_i$ (g/min)	$v$ (m/s)	$d_{S_i}$ (mm)	Tempo de extração (min)	S/F	$\rho_r$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_a$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\varepsilon$	$X_0$
1	Q <sub>1</sub> D <sub>3</sub> V <sub>3</sub>	A	12,54	5,42	2,31	289,33	125,02	9,62	$1,32 \cdot 10^{-04}$	1,425	270	20,77	1,32	0,4321	0,6726	0,0568
		B	12,54	5,42	2,31	289,33	125,04	9,83	$1,35 \cdot 10^{-04}$	1,425	270	21,23	1,32	0,4322	0,6726	0,0568
2	Q <sub>3</sub> D <sub>1</sub> V <sub>1</sub>	A	7,54	3,03	2,49	54,39	23,94	23,67	$1,05 \cdot 10^{-03}$	0,44	140	138,43	1,32	0,4401	0,6666	0,1159
		B	7,54	3,03	2,49	54,39	23,95	24,70	$1,10 \cdot 10^{-03}$	0,44	140	144,39	1,32	0,4404	0,6664	0,1159
3	Q <sub>3</sub> D <sub>3</sub> V <sub>1</sub>	A	7,54	3,03	2,49	54,39	22,69	24,79	$1,07 \cdot 10^{-03}$	1,425	140	152,94	1,32	0,4172	0,6839	0,0568
		B	7,54	3,03	2,49	54,39	22,71	23,75	$1,03 \cdot 10^{-03}$	1,425	140	146,37	1,32	0,4176	0,6836	0,0568
4	Q <sub>3</sub> D <sub>2</sub> V <sub>1</sub>	A	7,54	3,03	2,49	54,39	24,09	23,86	$1,06 \cdot 10^{-03}$	0,95	140	138,64	1,32	0,4429	0,6644	0,0670
		B	7,54	3,03	2,49	54,39	24,12	23,89	$1,07 \cdot 10^{-03}$	0,95	140	138,65	1,32	0,4434	0,6641	0,0670
5	Q <sub>2</sub> D <sub>1</sub> V <sub>1</sub>	A	7,54	3,03	2,49	54,39	23,96	16,76	$7,45 \cdot 10^{-04}$	0,44	160	111,95	1,32	0,4405	0,6663	0,1159
		B	7,54	3,03	2,49	54,39	23,95	16,76	$7,45 \cdot 10^{-04}$	0,44	160	111,93	1,32	0,4403	0,6664	0,1159
6	Q <sub>2</sub> D <sub>3</sub> V <sub>1</sub>	A	7,54	3,03	2,49	54,39	23,10	17,10	$7,47 \cdot 10^{-04}$	1,425	160	118,45	1,32	0,4247	0,6783	0,0568
		B	7,54	3,03	2,49	54,39	23,10	16,92	$7,39 \cdot 10^{-04}$	1,425	160	117,21	1,32	0,4247	0,6782	0,0568
7	Q <sub>2</sub> D <sub>2</sub> V <sub>1</sub>	A	7,54	3,03	2,49	54,39	24,06	17,05	$7,60 \cdot 10^{-04}$	0,95	160	113,38	1,32	0,4423	0,6649	0,0670
		B	7,54	3,03	2,49	54,39	24,06	17,22	$7,67 \cdot 10^{-04}$	0,95	160	114,51	1,32	0,4423	0,6649	0,0670
8	Q <sub>1</sub> D <sub>1</sub> V <sub>1</sub>	A	7,54	3,03	2,49	54,39	23,94	10,14	$4,51 \cdot 10^{-04}$	0,44	180	76,28	1,32	0,4401	0,6666	0,1159
		B	7,54	3,03	2,49	54,39	23,96	9,99	$4,44 \cdot 10^{-04}$	0,44	180	75,06	1,32	0,4405	0,6663	0,1159
9	Q <sub>1</sub> D <sub>2</sub> V <sub>1</sub>	A	7,54	3,03	2,49	54,39	24,05	10,17	$4,53 \cdot 10^{-04}$	0,95	180	76,12	1,32	0,4422	0,6650	0,0670
		B	7,54	3,03	2,49	54,39	24,06	10,23	$4,56 \cdot 10^{-04}$	0,95	180	76,53	1,32	0,4424	0,6648	0,0670
10	Q <sub>1</sub> D <sub>3</sub> V <sub>1</sub>	A	7,54	3,03	2,49	54,39	23,10	10,25	$4,48 \cdot 10^{-04}$	1,425	180	79,88	1,32	0,4247	0,6783	0,0568
		B	7,54	3,03	2,49	54,39	23,10	10,18	$4,45 \cdot 10^{-04}$	1,425	180	79,32	1,32	0,4247	0,6783	0,0568
11	Q <sub>1</sub> D <sub>2</sub> V <sub>3</sub>	A	12,54	5,42	2,31	289,33	128,17	10,47	$1,46 \cdot 10^{-04}$	0,95	270	22,06	1,32	0,4430	0,6644	0,0670
		B	12,54	5,42	2,31	289,33	128,16	10,62	$1,48 \cdot 10^{-04}$	0,95	270	22,37	1,32	0,4430	0,6644	0,0670
12	Q <sub>1</sub> D <sub>1</sub> V <sub>3</sub>	A	12,54	5,42	2,31	289,33	127,43	10,54	$1,47 \cdot 10^{-04}$	0,44	270	22,34	1,32	0,4404	0,6663	0,1159
		B	12,54	5,42	2,31	289,33	127,44	10,60	$1,47 \cdot 10^{-04}$	0,44	270	22,46	1,32	0,4405	0,6663	0,1159

## 8. APÊNDICE

Tabela 8.3 – Continuação

Extração	Condição	Repetição	$H$ (cm)	$d_L$ (cm)	$H/d_L$	$V_i$ (cm <sup>3</sup> )	$M$ (g)	$Q_i$ (g/min)	$v$ (m/s)	$d_{Si}$ (mm)	Tempo de extração (min)	S/F	$\rho_r$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_a$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\varepsilon$	$X_0$
13	Q <sub>3</sub> D <sub>1</sub> V <sub>2</sub>	A	12,91	3,03	4,26	93,12	41,02	24,07	$1,07 \cdot 10^{-03}$	0,44	180	105,63	1,32	0,4405	0,6663	0,1159
		B	12,91	3,03	4,26	93,12	41,02	23,27	$1,03 \cdot 10^{-03}$	0,44	140	79,42	1,32	0,4405	0,6663	0,1159
14	Q <sub>3</sub> D <sub>2</sub> V <sub>2</sub>	A	12,91	3,03	4,26	93,12	42,42	23,85	$1,08 \cdot 10^{-03}$	0,95	180	101,19	1,32	0,4555	0,6549	0,0670
		B	12,91	3,03	4,26	93,12	42,42	23,58	$1,07 \cdot 10^{-03}$	0,95	180	100,06	1,32	0,4555	0,6549	0,0670
15	Q <sub>2</sub> D <sub>1</sub> V <sub>2</sub>	A	12,91	3,03	4,26	93,12	41,02	17,11	$7,61 \cdot 10^{-04}$	0,44	240	100,11	1,32	0,4404	0,6663	0,1159
		B	12,91	3,03	4,26	93,12	41,01	17,04	$7,58 \cdot 10^{-04}$	0,44	220	91,42	1,32	0,4404	0,6663	0,1159
16	Q <sub>3</sub> D <sub>1</sub> V <sub>3</sub>	A	12,54	5,42	2,31	289,33	127,42	24,99	$3,47 \cdot 10^{-04}$	0,44	240	47,06	1,32	0,4404	0,6664	0,1159
		B	12,54	5,42	2,31	289,33	127,42	24,98	$3,47 \cdot 10^{-04}$	0,44	240	47,04	1,32	0,4404	0,6664	0,1159
17	Q <sub>3</sub> D <sub>3</sub> V <sub>2</sub>	A	12,91	3,03	4,26	93,12	40,24	23,83	$1,05 \cdot 10^{-03}$	1,425	160	94,76	1,32	0,4321	0,6726	0,0568
		B	12,91	3,03	4,26	93,12	40,25	23,33	$1,03 \cdot 10^{-03}$	1,425	160	92,77	1,32	0,4322	0,6726	0,0568
18	Q <sub>3</sub> D <sub>3</sub> V <sub>3</sub>	A	12,54	5,42	2,31	289,33	125,02	24,27	$3,34 \cdot 10^{-04}$	1,425	220	42,71	1,32	0,4321	0,6726	0,0568
		B	12,54	5,42	2,31	289,33	125,03	24,46	$3,37 \cdot 10^{-04}$	1,425	220	43,03	1,32	0,4321	0,6726	0,0568
19	Q <sub>3</sub> D <sub>2</sub> V <sub>3</sub>	A	12,54	5,42	2,31	289,33	128,19	24,26	$3,38 \cdot 10^{-04}$	0,95	220	41,64	1,32	0,4431	0,6643	0,0670
		B	12,54	5,42	2,31	289,33	128,18	24,54	$3,42 \cdot 10^{-04}$	0,95	220	42,11	1,32	0,4430	0,6644	0,0670
20	Q <sub>2</sub> D <sub>2</sub> V <sub>2</sub>	A	12,91	3,03	4,26	93,12	42,42	16,52	$7,47 \cdot 10^{-04}$	0,95	220	85,66	1,32	0,4555	0,6549	0,0670
		B	12,91	3,03	4,26	93,12	42,41	16,46	$7,44 \cdot 10^{-04}$	0,95	220	85,36	1,32	0,4555	0,6549	0,0670
21	Q <sub>2</sub> D <sub>1</sub> V <sub>3</sub>	A	12,54	5,42	2,31	289,33	127,42	17,85	$2,48 \cdot 10^{-04}$	0,44	240	33,62	1,32	0,4404	0,6664	0,1159
		B	12,54	5,42	2,31	289,33	127,42	17,39	$2,42 \cdot 10^{-04}$	0,44	240	32,76	1,32	0,4404	0,6664	0,1159
22	Q <sub>2</sub> D <sub>2</sub> V <sub>3</sub>	A	12,54	5,42	2,31	289,33	128,18	17,42	$2,43 \cdot 10^{-04}$	0,95	240	32,61	1,32	0,4430	0,6644	0,0670
		B	12,54	5,42	2,31	289,33	128,18	17,51	$2,44 \cdot 10^{-04}$	0,95	240	32,78	1,32	0,4430	0,6644	0,0670
23	Q <sub>2</sub> D <sub>3</sub> V <sub>3</sub>	A	12,54	5,42	2,31	289,33	125,02	17,14	$2,36 \cdot 10^{-04}$	1,425	240	32,90	1,32	0,4321	0,6726	0,0568
		B	12,54	5,42	2,31	289,33	125,02	17,18	$2,37 \cdot 10^{-04}$	1,425	240	32,99	1,32	0,4321	0,6726	0,0568
24	Q <sub>1</sub> D <sub>1</sub> V <sub>2</sub>	A	12,91	3,03	4,26	93,12	41,01	10,03	$4,46 \cdot 10^{-04}$	0,44	240	58,70	1,32	0,4404	0,6663	0,1159
		B	12,91	3,03	4,26	93,12	41,02	10,00	$4,45 \cdot 10^{-04}$	0,44	240	58,51	1,32	0,4405	0,6663	0,1159
25	Q <sub>1</sub> D <sub>2</sub> V <sub>2</sub>	A	12,91	3,03	4,26	93,12	42,41	10,01	$4,53 \cdot 10^{-04}$	0,95	240	56,65	1,32	0,4555	0,6550	0,0670
		B	12,91	3,03	4,26	93,12	42,42	10,19	$4,61 \cdot 10^{-04}$	0,95	240	57,69	1,32	0,4555	0,6549	0,0670

Tabela 8.3 – Continuação

Extração	Condição	Repetição	$H$ (cm)	$d_L$ (cm)	$H/d_L$	$V_i$ (cm <sup>3</sup> )	$M$ (g)	$Q_i$ (g/min)	$v$ (m/s)	$d_{S_i}$ (mm)	Tempo de extração (min)	S/F	$\rho_r$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\rho_a$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\varepsilon$	$X_0$
26	Q <sub>2</sub> D <sub>3</sub> V <sub>2</sub>	A	12,91	3,03	4,26	93,12	40,24	17,09	$7,53 \cdot 10^{-04}$	1,425	220	93,41	1,32	0,4322	0,6726	0,0568
		B	12,91	3,03	4,26	93,12	40,25	16,84	$7,42 \cdot 10^{-04}$	1,425	220	92,07	1,32	0,4322	0,6726	0,0568
27	Q <sub>1</sub> D <sub>3</sub> V <sub>2</sub>	A	12,91	3,03	4,26	93,12	40,25	10,17	$4,48 \cdot 10^{-04}$	1,425	240	60,63	1,32	0,4322	0,6726	0,0568
		B	12,91	3,03	4,26	93,12	40,24	10,31	$4,54 \cdot 10^{-04}$	1,425	240	61,50	1,32	0,4322	0,6726	0,0568

## 8. APÊNDICE

Tabela 8.4 – Resultados da modelagem matemática das curvas de SFE de *Capsicum frutescens* do lote 2 a 15MPa e 313 K com um ajuste individual das curvas

EXTRAÇÃO	CONDIÇÃO	REPETIÇÃO	$k_{YA}$ (s <sup>-1</sup> )	$k_f$ (m/s)	$k_{XA}$ (s <sup>-1</sup> )	$k_s$ (m/s)	$D_e$ (m <sup>2</sup> /s)	$X_K$	$X_K/X_0$	$t_{CER}$ (min)	$t_{FER}$ (min)	$t_{FER} - t_{CER}$ (min)	Bi	Função objetivo
1	Q <sub>1</sub> D <sub>3</sub> V <sub>3</sub>	A	6,59.10 <sup>-4</sup>	4,78.10 <sup>-7</sup>	2,20.10 <sup>-5</sup>	1,59.10 <sup>-8</sup>	2,27.10 <sup>-12</sup>	0,044	0,77	56,98	126,51	69,53	150,03	1,10.10 <sup>-8</sup>
		B	7,55.10 <sup>-4</sup>	5,47.10 <sup>-7</sup>	2,03.10 <sup>-5</sup>	1,47.10 <sup>-8</sup>	2,09.10 <sup>-12</sup>	0,045	0,80	44,57	104,31	59,74	186,28	7,83.10 <sup>-9</sup>
2	Q <sub>3</sub> D <sub>1</sub> V <sub>1</sub>	A	4,67.10 <sup>-2</sup>	1,02.10 <sup>-5</sup>	1,65.10 <sup>-4</sup>	3,61.10 <sup>-8</sup>	1,58.10 <sup>-12</sup>	0,041	0,35	4,78	29,23	24,45	1416,57	2,08.10 <sup>-8</sup>
		B	2,05.10 <sup>-2</sup>	4,48.10 <sup>-6</sup>	1,12.10 <sup>-4</sup>	2,45.10 <sup>-8</sup>	1,07.10 <sup>-12</sup>	0,038	0,32	11,36	34,56	23,20	912,10	1,63.10 <sup>-9</sup>
3	Q <sub>3</sub> D <sub>3</sub> V <sub>1</sub>	A	6,64.10 <sup>-3</sup>	4,99.10 <sup>-6</sup>	8,40.10 <sup>-5</sup>	6,31.10 <sup>-8</sup>	8,99.10 <sup>-12</sup>	0,030	0,53	11,22	18,91	7,69	394,99	3,75.10 <sup>-9</sup>
		B	8,24.10 <sup>-3</sup>	6,19.10 <sup>-6</sup>	6,67.10 <sup>-5</sup>	5,01.10 <sup>-8</sup>	7,13.10 <sup>-12</sup>	0,030	0,54	9,01	16,94	7,93	618,19	3,62.10 <sup>-9</sup>
4	Q <sub>3</sub> D <sub>2</sub> V <sub>1</sub>	A	1,27.10 <sup>-2</sup>	5,99.10 <sup>-6</sup>	7,41.10 <sup>-5</sup>	3,51.10 <sup>-8</sup>	3,35.10 <sup>-12</sup>	0,032	0,48	8,20	19,18	10,98	853,92	4,44.10 <sup>-9</sup>
		B	1,11.10 <sup>-2</sup>	5,24.10 <sup>-6</sup>	7,06.10 <sup>-5</sup>	3,34.10 <sup>-8</sup>	3,19.10 <sup>-12</sup>	0,035	0,52	8,73	18,95	10,23	784,04	4,07.10 <sup>-9</sup>
5	Q <sub>2</sub> D <sub>1</sub> V <sub>1</sub>	A	1,19.10 <sup>-2</sup>	2,60.10 <sup>-6</sup>	2,62.10 <sup>-5</sup>	5,72.10 <sup>-9</sup>	2,50.10 <sup>-13</sup>	0,042	0,36	18,52	49,24	30,72	2272,02	3,91.10 <sup>-9</sup>
		B	9,49.10 <sup>-3</sup>	2,07.10 <sup>-6</sup>	2,93.10 <sup>-5</sup>	6,40.10 <sup>-9</sup>	2,80.10 <sup>-13</sup>	0,041	0,35	23,60	54,94	31,34	1621,27	3,11.10 <sup>-9</sup>
6	Q <sub>2</sub> D <sub>3</sub> V <sub>1</sub>	A	5,92.10 <sup>-3</sup>	4,37.10 <sup>-6</sup>	5,52.10 <sup>-5</sup>	4,08.10 <sup>-8</sup>	5,81.10 <sup>-12</sup>	0,032	0,56	12,14	22,91	10,77	536,48	8,90.10 <sup>-9</sup>
		B	6,22.10 <sup>-3</sup>	4,59.10 <sup>-6</sup>	5,95.10 <sup>-5</sup>	4,39.10 <sup>-8</sup>	6,26.10 <sup>-12</sup>	0,032	0,56	11,60	22,59	10,98	523,04	5,80.10 <sup>-9</sup>
7	Q <sub>2</sub> D <sub>2</sub> V <sub>1</sub>	A	7,04.10 <sup>-3</sup>	3,34.10 <sup>-6</sup>	6,97.10 <sup>-5</sup>	3,31.10 <sup>-8</sup>	3,16.10 <sup>-12</sup>	0,027	0,40	17,07	34,95	17,87	504,75	4,30.10 <sup>-9</sup>
		B	7,63.10 <sup>-3</sup>	3,62.10 <sup>-6</sup>	8,36.10 <sup>-5</sup>	3,97.10 <sup>-8</sup>	3,79.10 <sup>-12</sup>	0,030	0,45	14,50	31,14	16,64	456,08	4,96.10 <sup>-9</sup>
8	Q <sub>1</sub> D <sub>1</sub> V <sub>1</sub>	A	8,48.10 <sup>-3</sup>	1,85.10 <sup>-6</sup>	6,21.10 <sup>-5</sup>	1,36.10 <sup>-8</sup>	5,94.10 <sup>-13</sup>	0,048	0,41	23,83	76,00	52,16	682,53	3,16.10 <sup>-8</sup>
		B	6,87.10 <sup>-3</sup>	1,50.10 <sup>-6</sup>	8,26.10 <sup>-5</sup>	1,80.10 <sup>-8</sup>	7,89.10 <sup>-13</sup>	0,057	0,49	25,70	76,00	50,30	415,99	3,91.10 <sup>-8</sup>
9	Q <sub>1</sub> D <sub>2</sub> V <sub>1</sub>	A	4,53.10 <sup>-3</sup>	2,15.10 <sup>-6</sup>	9,47.10 <sup>-5</sup>	4,49.10 <sup>-8</sup>	4,29.10 <sup>-12</sup>	0,029	0,44	24,76	55,27	30,51	239,31	2,46.10 <sup>-9</sup>
		B	4,23.10 <sup>-3</sup>	2,01.10 <sup>-6</sup>	6,37.10 <sup>-5</sup>	3,02.10 <sup>-8</sup>	2,88.10 <sup>-12</sup>	0,029	0,44	26,68	55,84	29,16	332,19	4,52.10 <sup>-9</sup>
10	Q <sub>1</sub> D <sub>3</sub> V <sub>1</sub>	A	3,17.10 <sup>-3</sup>	2,34.10 <sup>-6</sup>	5,36.10 <sup>-5</sup>	3,96.10 <sup>-8</sup>	5,64.10 <sup>-12</sup>	0,033	0,58	21,72	39,64	17,92	295,31	2,49.10 <sup>-9</sup>
		B	2,93.10 <sup>-3</sup>	2,16.10 <sup>-6</sup>	6,26.10 <sup>-5</sup>	4,62.10 <sup>-8</sup>	6,59.10 <sup>-12</sup>	0,034	0,60	22,11	39,50	17,39	233,93	5,32.10 <sup>-10</sup>
11	Q <sub>1</sub> D <sub>2</sub> V <sub>3</sub>	A	1,07.10 <sup>-3</sup>	5,07.10 <sup>-7</sup>	2,59.10 <sup>-5</sup>	1,23.10 <sup>-8</sup>	1,17.10 <sup>-12</sup>	0,052	0,78	41,92	123,99	82,07	206,56	8,16.10 <sup>-9</sup>
		B	9,70.10 <sup>-4</sup>	4,60.10 <sup>-7</sup>	2,85.10 <sup>-5</sup>	1,35.10 <sup>-8</sup>	1,29.10 <sup>-12</sup>	0,053	0,79	44,17	124,64	80,47	170,31	1,90.10 <sup>-8</sup>
12	Q <sub>1</sub> D <sub>1</sub> V <sub>3</sub>	A	2,21.10 <sup>-3</sup>	4,82.10 <sup>-7</sup>	2,10.10 <sup>-5</sup>	4,59.10 <sup>-9</sup>	2,01.10 <sup>-13</sup>	0,101	0,87	19,97	115,22	95,25	525,09	1,12.10 <sup>-8</sup>
		B	1,70.10 <sup>-3</sup>	3,72.10 <sup>-7</sup>	2,04.10 <sup>-5</sup>	4,45.10 <sup>-9</sup>	1,95.10 <sup>-13</sup>	0,098	0,85	30,80	138,09	107,29	418,29	1,06.10 <sup>-8</sup>
13	Q <sub>3</sub> D <sub>1</sub> V <sub>2</sub>	A	2,18.10 <sup>-2</sup>	4,75.10 <sup>-6</sup>	4,04.10 <sup>-5</sup>	8,84.10 <sup>-9</sup>	3,87.10 <sup>-13</sup>	0,040	0,34	10,40	49,04	38,63	2690,29	1,18.10 <sup>-7</sup>
		B	2,06.10 <sup>-2</sup>	4,50.10 <sup>-6</sup>	4,55.10 <sup>-5</sup>	9,95.10 <sup>-9</sup>	4,35.10 <sup>-13</sup>	0,043	0,37	10,58	49,63	39,05	2262,22	7,90.10 <sup>-8</sup>

Tabela 8.4 – Continuação

EXTRAÇÃO	CONDIÇÃO	REPETIÇÃO	$k_{YA}$ ( $s^{-1}$ )	$k_f$ (m/s)	$k_{XA}$ ( $s^{-1}$ )	$k_s$ (m/s)	$D_e$ ( $m^2/s$ )	$X_K$	$X_K/X_0$	$t_{CER}$ (min)	$t_{FER}$ (min)	$t_{FER} - t_{CER}$ (min)	Bi	Função objetivo
14	$Q_3D_2V_2$	A	$1,29 \cdot 10^{-2}$	$5,92 \cdot 10^{-6}$	$1,05 \cdot 10^{-4}$	$4,83 \cdot 10^{-8}$	$4,61 \cdot 10^{-12}$	0,031	0,46	8,61	30,18	21,57	612,38	$6,01 \cdot 10^{-9}$
		B	$9,87 \cdot 10^{-3}$	$4,55 \cdot 10^{-6}$	$7,25 \cdot 10^{-5}$	$3,34 \cdot 10^{-8}$	$3,19 \cdot 10^{-12}$	0,026	0,39	12,66	36,04	23,38	681,19	$1,49 \cdot 10^{-8}$
15	$Q_2D_1V_2$	A	$8,40 \cdot 10^{-3}$	$1,84 \cdot 10^{-6}$	$2,48 \cdot 10^{-5}$	$5,41 \cdot 10^{-9}$	$2,37 \cdot 10^{-13}$	0,040	0,35	26,71	80,20	53,49	1697,62	$3,26 \cdot 10^{-8}$
		B	$8,40 \cdot 10^{-3}$	$1,84 \cdot 10^{-6}$	$3,04 \cdot 10^{-5}$	$6,64 \cdot 10^{-9}$	$2,90 \cdot 10^{-13}$	0,040	0,35	26,74	81,08	54,35	1382,01	$2,33 \cdot 10^{-8}$
16	$Q_3D_1V_3$	A	$2,43 \cdot 10^{-2}$	$5,32 \cdot 10^{-6}$	$8,56 \cdot 10^{-5}$	$1,87 \cdot 10^{-8}$	$8,18 \cdot 10^{-13}$	0,089	0,76	3,34	89,37	86,03	1422,08	$1,03 \cdot 10^{-6}$
		B	$3,02 \cdot 10^{-2}$	$6,60 \cdot 10^{-6}$	$8,79 \cdot 10^{-5}$	$1,92 \cdot 10^{-8}$	$8,41 \cdot 10^{-13}$	0,095	0,82	2,06	77,13	75,07	1717,71	$6,16 \cdot 10^{-7}$
17	$Q_3D_3V_2$	A	$5,25 \cdot 10^{-3}$	$3,81 \cdot 10^{-6}$	$1,05 \cdot 10^{-4}$	$7,59 \cdot 10^{-8}$	$1,08 \cdot 10^{-11}$	0,026	0,45	17,34	34,92	17,58	250,92	$2,09 \cdot 10^{-8}$
		B	$6,34 \cdot 10^{-3}$	$4,60 \cdot 10^{-6}$	$1,32 \cdot 10^{-4}$	$9,56 \cdot 10^{-8}$	$1,36 \cdot 10^{-11}$	0,031	0,54	12,03	28,03	16,00	240,63	$2,78 \cdot 10^{-9}$
18	$Q_3D_3V_3$	A	$3,14 \cdot 10^{-3}$	$2,28 \cdot 10^{-6}$	$4,52 \cdot 10^{-5}$	$3,28 \cdot 10^{-8}$	$4,67 \cdot 10^{-12}$	0,037	0,64	18,77	57,36	38,60	347,67	$1,07 \cdot 10^{-7}$
		B	$2,41 \cdot 10^{-3}$	$1,75 \cdot 10^{-6}$	$4,66 \cdot 10^{-5}$	$3,38 \cdot 10^{-8}$	$4,82 \cdot 10^{-12}$	0,034	0,59	28,08	71,32	43,24	258,83	$1,36 \cdot 10^{-7}$
19	$Q_3D_2V_3$	A	$6,88 \cdot 10^{-3}$	$3,26 \cdot 10^{-6}$	$6,41 \cdot 10^{-5}$	$3,04 \cdot 10^{-8}$	$2,90 \cdot 10^{-12}$	0,045	0,66	9,76	59,75	49,99	537,00	$2,45 \cdot 10^{-7}$
		B	$6,06 \cdot 10^{-3}$	$2,87 \cdot 10^{-6}$	$6,30 \cdot 10^{-5}$	$2,98 \cdot 10^{-8}$	$2,85 \cdot 10^{-12}$	0,045	0,68	10,71	58,42	47,71	481,57	$1,41 \cdot 10^{-7}$
20	$Q_2D_2V_2$	A	$6,17 \cdot 10^{-3}$	$2,84 \cdot 10^{-6}$	$3,52 \cdot 10^{-5}$	$1,62 \cdot 10^{-8}$	$1,55 \cdot 10^{-12}$	0,028	0,41	19,61	51,29	31,68	876,92	$5,79 \cdot 10^{-9}$
		B	$6,61 \cdot 10^{-3}$	$3,05 \cdot 10^{-6}$	$3,22 \cdot 10^{-5}$	$1,49 \cdot 10^{-8}$	$1,42 \cdot 10^{-12}$	0,027	0,40	18,55	50,57	32,02	1024,87	$1,57 \cdot 10^{-8}$
21	$Q_2D_1V_3$	A	$1,75 \cdot 10^{-2}$	$3,83 \cdot 10^{-6}$	$6,05 \cdot 10^{-5}$	$1,32 \cdot 10^{-8}$	$5,79 \cdot 10^{-13}$	0,100	0,87	2,64	87,81	85,17	1446,75	$1,93 \cdot 10^{-7}$
		B	$1,67 \cdot 10^{-2}$	$3,65 \cdot 10^{-6}$	$5,83 \cdot 10^{-5}$	$1,27 \cdot 10^{-8}$	$5,57 \cdot 10^{-13}$	0,094	0,81	3,86	110,58	106,71	1432,22	$4,59 \cdot 10^{-7}$
22	$Q_2D_2V_3$	A	$2,56 \cdot 10^{-3}$	$1,22 \cdot 10^{-6}$	$4,02 \cdot 10^{-5}$	$1,90 \cdot 10^{-8}$	$1,82 \cdot 10^{-12}$	0,046	0,68	24,69	88,52	63,84	319,03	$4,60 \cdot 10^{-8}$
		B	$2,11 \cdot 10^{-3}$	$9,99 \cdot 10^{-7}$	$3,82 \cdot 10^{-5}$	$1,81 \cdot 10^{-8}$	$1,73 \cdot 10^{-12}$	0,047	0,70	28,73	89,02	60,29	275,66	$4,08 \cdot 10^{-8}$
23	$Q_2D_3V_3$	A	$1,58 \cdot 10^{-3}$	$1,15 \cdot 10^{-6}$	$3,74 \cdot 10^{-5}$	$2,72 \cdot 10^{-8}$	$3,87 \cdot 10^{-12}$	0,038	0,67	34,11	86,56	52,45	210,83	$2,72 \cdot 10^{-8}$
		B	$1,39 \cdot 10^{-3}$	$1,01 \cdot 10^{-6}$	$3,64 \cdot 10^{-5}$	$2,64 \cdot 10^{-8}$	$3,76 \cdot 10^{-12}$	0,040	0,70	35,48	83,56	48,08	190,64	$1,94 \cdot 10^{-8}$
24	$Q_1D_1V_2$	A	$3,28 \cdot 10^{-3}$	$7,16 \cdot 10^{-7}$	$5,04 \cdot 10^{-5}$	$1,10 \cdot 10^{-8}$	$4,82 \cdot 10^{-13}$	0,066	0,57	45,66	122,53	76,87	325,28	$5,73 \cdot 10^{-8}$
		B	$3,32 \cdot 10^{-3}$	$7,25 \cdot 10^{-7}$	$3,08 \cdot 10^{-5}$	$6,72 \cdot 10^{-9}$	$2,94 \cdot 10^{-13}$	0,053	0,45	56,59	140,56	83,97	539,65	$5,99 \cdot 10^{-8}$
25	$Q_1D_2V_2$	A	$3,07 \cdot 10^{-3}$	$1,42 \cdot 10^{-6}$	$2,80 \cdot 10^{-5}$	$1,29 \cdot 10^{-8}$	$1,23 \cdot 10^{-12}$	0,027	0,40	40,29	94,56	54,28	548,13	$7,02 \cdot 10^{-9}$
		B	$2,80 \cdot 10^{-3}$	$1,29 \cdot 10^{-6}$	$3,78 \cdot 10^{-5}$	$1,74 \cdot 10^{-8}$	$1,66 \cdot 10^{-12}$	0,027	0,41	43,67	97,59	53,93	371,02	$1,87 \cdot 10^{-8}$
26	$Q_2D_3V_2$	A	$3,25 \cdot 10^{-3}$	$2,36 \cdot 10^{-6}$	$4,15 \cdot 10^{-5}$	$3,01 \cdot 10^{-8}$	$4,29 \cdot 10^{-12}$	0,026	0,46	27,30	50,12	22,82	391,01	$9,05 \cdot 10^{-9}$
		B	$3,78 \cdot 10^{-3}$	$2,74 \cdot 10^{-6}$	$4,63 \cdot 10^{-5}$	$3,36 \cdot 10^{-8}$	$4,79 \cdot 10^{-12}$	0,030	0,52	20,83	41,80	20,97	408,05	$7,83 \cdot 10^{-9}$
27	$Q_1D_3V_2$	A	$1,69 \cdot 10^{-3}$	$1,23 \cdot 10^{-6}$	$3,07 \cdot 10^{-5}$	$2,23 \cdot 10^{-8}$	$3,18 \cdot 10^{-12}$	0,031	0,55	44,22	77,59	33,37	274,99	$7,34 \cdot 10^{-9}$
		B	$1,55 \cdot 10^{-3}$	$1,13 \cdot 10^{-6}$	$3,48 \cdot 10^{-5}$	$2,52 \cdot 10^{-8}$	$3,59 \cdot 10^{-12}$	0,030	0,53	49,76	84,04	34,27	223,36	$5,66 \cdot 10^{-9}$

## 8. APÊNDICE

Tabela 8.5 – Resultados da modelagem matemática das curvas de SFE de *Capsicum frutescens* do lote 2 a 15MPa e 313 K com um ajuste agrupado das réplicas

EXTRAÇÃO	CONDIÇÃO	REPETIÇÃO	$k_{YA}$ (s <sup>-1</sup> )	$k_f$ (m/s)	$k_{XA}$ (s <sup>-1</sup> )	$k_s$ (m/s)	$D_e$ (m <sup>2</sup> /s)	$X_K$	$X_K/X_0$	$t_{CER}$ (min)	$t_{FER}$ (min)	$t_{FER} - t_{CER}$ (min)	Bi	Função objetivo
1	Q <sub>1</sub> D <sub>3</sub> V <sub>3</sub>	A	7,19.10 <sup>-4</sup>	5,22.10 <sup>-7</sup>	2,14.10 <sup>-5</sup>	1,55.10 <sup>-8</sup>	2,21.10 <sup>-12</sup>	0,045	0,80	47,22	110,31	63,10	167,77	4,70.10 <sup>-8</sup>
		B								47,22	108,52	61,30		
2	Q <sub>3</sub> D <sub>1</sub> V <sub>1</sub>	A	2,99.10 <sup>-2</sup>	6,54.10 <sup>-6</sup>	1,41.10 <sup>-4</sup>	3,08.10 <sup>-8</sup>	1,35.10 <sup>-12</sup>	0,041	0,35	7,49	31,55	24,06	1061,18	9,56.10 <sup>-8</sup>
		B								7,49	30,46	22,97		
3	Q <sub>3</sub> D <sub>3</sub> V <sub>1</sub>	A	7,25.10 <sup>-3</sup>	5,45.10 <sup>-6</sup>	7,48.10 <sup>-5</sup>	5,62.10 <sup>-8</sup>	8,01.10 <sup>-12</sup>	0,030	0,53	10,29	17,95	7,66	484,54	1,57.10 <sup>-8</sup>
		B								10,30	18,32	8,02		
4	Q <sub>3</sub> D <sub>2</sub> V <sub>1</sub>	A	1,16.10 <sup>-2</sup>	5,50.10 <sup>-6</sup>	7,28.10 <sup>-5</sup>	3,45.10 <sup>-8</sup>	3,29.10 <sup>-12</sup>	0,034	0,50	8,59	19,15	10,57	797,30	2,00.10 <sup>-8</sup>
		B								8,60	19,16	10,56		
5	Q <sub>2</sub> D <sub>1</sub> V <sub>1</sub>	A	1,04.10 <sup>-2</sup>	2,28.10 <sup>-6</sup>	2,66.10 <sup>-5</sup>	5,81.10 <sup>-9</sup>	2,54.10 <sup>-13</sup>	0,041	0,35	21,46	52,61	31,16	1959,48	2,14.10 <sup>-8</sup>
		B								21,45	52,61	31,16		
6	Q <sub>2</sub> D <sub>3</sub> V <sub>1</sub>	A	6,01.10 <sup>-3</sup>	4,44.10 <sup>-6</sup>	5,74.10 <sup>-5</sup>	4,24.10 <sup>-8</sup>	6,04.10 <sup>-12</sup>	0,032	0,56	12,00	22,84	10,83	523,82	1,61.10 <sup>-8</sup>
		B								12,01	22,96	10,96		
7	Q <sub>2</sub> D <sub>2</sub> V <sub>1</sub>	A	7,18.10 <sup>-3</sup>	3,41.10 <sup>-6</sup>	7,58.10 <sup>-5</sup>	3,60.10 <sup>-8</sup>	3,43.10 <sup>-12</sup>	0,028	0,42	16,19	33,64	17,45	473,72	1,09.10 <sup>-8</sup>
		B								16,19	33,46	17,27		
8	Q <sub>1</sub> D <sub>1</sub> V <sub>1</sub>	A	7,56.10 <sup>-3</sup>	1,65.10 <sup>-6</sup>	7,36.10 <sup>-5</sup>	1,61.10 <sup>-8</sup>	7,04.10 <sup>-13</sup>	0,053	0,45	24,87	75,54	50,66	513,39	9,02.10 <sup>-8</sup>
		B								24,89	76,51	51,62		
9	Q <sub>1</sub> D <sub>2</sub> V <sub>1</sub>	A	4,36.10 <sup>-3</sup>	2,07.10 <sup>-6</sup>	7,71.10 <sup>-5</sup>	3,66.10 <sup>-8</sup>	3,49.10 <sup>-12</sup>	0,029	0,43	26,03	56,04	30,02	282,50	3,26.10 <sup>-8</sup>
		B								26,04	55,88	29,84		
10	Q <sub>1</sub> D <sub>3</sub> V <sub>1</sub>	A	3,06.10 <sup>-3</sup>	2,26.10 <sup>-6</sup>	5,83.10 <sup>-5</sup>	4,30.10 <sup>-8</sup>	6,13.10 <sup>-12</sup>	0,034	0,59	21,72	39,21	17,50	262,42	5,22.10 <sup>-9</sup>
		B								21,71	39,35	17,64		
11	Q <sub>1</sub> D <sub>2</sub> V <sub>3</sub>	A	1,01.10 <sup>-3</sup>	4,76.10 <sup>-7</sup>	2,73.10 <sup>-5</sup>	1,29.10 <sup>-8</sup>	1,23.10 <sup>-12</sup>	0,052	0,78	43,97	126,63	82,66	184,44	4,50.10 <sup>-8</sup>
		B								43,97	125,02	81,06		
12 <sup>1</sup>	Q <sub>1</sub> D <sub>1</sub> V <sub>3</sub>	A	9,09.10 <sup>-4</sup>	1,99.10 <sup>-7</sup>	7,00.10 <sup>-6</sup>	1,53.10 <sup>-9</sup>	6,69.10 <sup>-14</sup>	0,056	0,48	197,19	424,26	227,08	648,94	2,86.10 <sup>-6</sup>
		B								197,20	422,94	225,73		
13	Q <sub>3</sub> D <sub>1</sub> V <sub>2</sub>	A	2,15.10 <sup>-2</sup>	4,71.10 <sup>-6</sup>	4,22.10 <sup>-5</sup>	9,22.10 <sup>-9</sup>	4,03.10 <sup>-13</sup>	0,041	0,35	10,33	48,50	38,16	2553,02	2,03.10 <sup>-7</sup>
		B								10,34	49,90	39,56		

Tabela 8.5 – Continuação

EXTRAÇÃO	CONDIÇÃO	REPETIÇÃO	$k_{YA}$ (s <sup>-1</sup> )	$k_f$ (m/s)	$k_{XA}$ (s <sup>-1</sup> )	$k_s$ (m/s)	$D_e$ (m <sup>2</sup> /s)	$X_K$	$X_K/X_0$	$t_{CER}$ (min)	$t_{FER}$ (min)	$t_{FER} - t_{CER}$ (min)	Bi	Função objetivo
14	Q <sub>3</sub> D <sub>2</sub> V <sub>2</sub>	A	1,25.10 <sup>-2</sup>	5,75.10 <sup>-6</sup>	1,01.10 <sup>-4</sup>	4,66.10 <sup>-8</sup>	4,45.10 <sup>-12</sup>	0,029	0,44	9,05	31,35	22,29	616,25	4,66.10 <sup>-8</sup>
		B								9,05	31,63	22,57		
15	Q <sub>2</sub> D <sub>1</sub> V <sub>2</sub>	A	8,41.10 <sup>-3</sup>	1,84.10 <sup>-6</sup>	2,76.10 <sup>-5</sup>	6,03.10 <sup>-9</sup>	2,64.10 <sup>-13</sup>	0,040	0,35	26,69	80,48	53,79	1522,81	7,33.10 <sup>-8</sup>
		B								26,69	80,69	54,01		
16 <sup>1</sup>	Q <sub>3</sub> D <sub>1</sub> V <sub>3</sub>	A	6,85.10 <sup>-3</sup>	1,50.10 <sup>-6</sup>	5,27.10 <sup>-5</sup>	1,15.10 <sup>-8</sup>	5,04.10 <sup>-13</sup>	0,056	0,48	26,16	140,90	114,74	650,56	9,03.10 <sup>-6</sup>
		B								26,16	140,95	114,79		
17	Q <sub>3</sub> D <sub>3</sub> V <sub>2</sub>	A	5,87.10 <sup>-3</sup>	4,26.10 <sup>-6</sup>	1,21.10 <sup>-4</sup>	8,79.10 <sup>-8</sup>	1,25.10 <sup>-11</sup>	0,029	0,51	13,95	30,32	16,37	242,38	3,46.10 <sup>-8</sup>
		B								13,95	30,72	16,76		
18	Q <sub>3</sub> D <sub>3</sub> V <sub>3</sub>	A	2,69.10 <sup>-3</sup>	1,95.10 <sup>-6</sup>	4,61.10 <sup>-5</sup>	3,34.10 <sup>-8</sup>	4,76.10 <sup>-12</sup>	0,035	0,62	23,40	64,44	41,04	292,53	3,97.10 <sup>-7</sup>
		B								23,40	64,07	40,67		
19	Q <sub>3</sub> D <sub>2</sub> V <sub>3</sub>	A	6,22.10 <sup>-3</sup>	2,95.10 <sup>-6</sup>	6,34.10 <sup>-5</sup>	3,01.10 <sup>-8</sup>	2,87.10 <sup>-12</sup>	0,045	0,67	10,68	60,08	49,40	490,21	4,59.10 <sup>-7</sup>
		B								10,68	59,36	48,68		
20	Q <sub>2</sub> D <sub>2</sub> V <sub>2</sub>	A	6,36.10 <sup>-3</sup>	2,93.10 <sup>-6</sup>	3,36.10 <sup>-5</sup>	1,55.10 <sup>-8</sup>	1,48.10 <sup>-12</sup>	0,027	0,41	19,14	50,89	31,75	946,02	2,35.10 <sup>-8</sup>
		B								19,14	51,01	31,86		
21 <sup>1</sup>	Q <sub>2</sub> D <sub>1</sub> V <sub>3</sub>	A	3,54.10 <sup>-3</sup>	7,73.10 <sup>-7</sup>	2,41.10 <sup>-5</sup>	5,26.10 <sup>-9</sup>	2,30.10 <sup>-13</sup>	0,056	0,48	50,66	198,25	147,59	733,82	3,17.10 <sup>-6</sup>
		B								50,66	202,78	152,11		
22	Q <sub>2</sub> D <sub>2</sub> V <sub>3</sub>	A	2,24.10 <sup>-3</sup>	1,06.10 <sup>-6</sup>	3,90.10 <sup>-5</sup>	1,85.10 <sup>-8</sup>	1,76.10 <sup>-12</sup>	0,046	0,68	28,23	91,38	63,15	286,75	3,01.10 <sup>-7</sup>
		B								28,23	90,96	62,73		
23	Q <sub>2</sub> D <sub>3</sub> V <sub>3</sub>	A	1,48.10 <sup>-3</sup>	1,07.10 <sup>-6</sup>	3,73.10 <sup>-5</sup>	2,71.10 <sup>-8</sup>	3,86.10 <sup>-12</sup>	0,039	0,69	34,43	84,46	50,04	198,30	2,09.10 <sup>-7</sup>
		B								34,43	84,30	49,87		
24	Q <sub>1</sub> D <sub>1</sub> V <sub>2</sub>	A	3,19.10 <sup>-3</sup>	6,96.10 <sup>-7</sup>	3,83.10 <sup>-5</sup>	8,37.10 <sup>-9</sup>	3,66.10 <sup>-13</sup>	0,056	0,48	55,78	138,48	82,71	415,92	1,51.10 <sup>-7</sup>
		B								55,78	138,80	83,02		
25	Q <sub>1</sub> D <sub>2</sub> V <sub>2</sub>	A	2,94.10 <sup>-3</sup>	1,35.10 <sup>-6</sup>	3,31.10 <sup>-5</sup>	1,52.10 <sup>-8</sup>	1,45.10 <sup>-12</sup>	0,027	0,41	41,75	96,19	54,45	443,96	4,28.10 <sup>-8</sup>
		B								41,75	95,13	53,38		
26	Q <sub>2</sub> D <sub>3</sub> V <sub>2</sub>	A	3,48.10 <sup>-3</sup>	2,52.10 <sup>-6</sup>	4,45.10 <sup>-5</sup>	3,22.10 <sup>-8</sup>	4,60.10 <sup>-12</sup>	0,028	0,50	23,99	45,68	21,69	391,14	2,42.10 <sup>-8</sup>
		B								24,00	46,02	22,03		
27	Q <sub>1</sub> D <sub>3</sub> V <sub>2</sub>	A	1,61.10 <sup>-3</sup>	1,17.10 <sup>-6</sup>	3,27.10 <sup>-5</sup>	2,37.10 <sup>-8</sup>	3,38.10 <sup>-12</sup>	0,031	0,54	47,29	81,41	34,13	245,97	2,38.10 <sup>-8</sup>
		B								47,28	80,88	33,60		

<sup>1</sup> Modelagens realizadas restringindo o valor do parâmetro  $X_K$

## 8. APÊNDICE

Tabela 8.6 – Resultados da modelagem matemática múltipla completa das curvas de SFE de *Capsicum frutescens* do lote 2 a 15MPa e 313 K

EXTRAÇÃO	CONDIÇÃO	REPETIÇÃO	$k_{YA}$ (s <sup>-1</sup> )	$k_f$ (m/s)	$k_{XA}$ (s <sup>-1</sup> )	$k_s$ (m/s)	$D_e$ (m <sup>2</sup> /s)	$X_K$	$X_K/X_0$	$t_{CER}$ (min)	$t_{FER}$ (min)	$t_{FER} - t_{CER}$ (min)	Bi	Função objetivo
1	Q1D1V3	A	5,18.10 <sup>-4</sup>	3,76.10 <sup>-7</sup>	1,45.10 <sup>-5</sup>	1,06.10 <sup>-8</sup>	1,50.10 <sup>-12</sup>	0,037	0,64	113,71	207,45	93,73	178,24	2,70.10 <sup>-6</sup>
		B								113,73	205,10	91,36		
2	Q3D3V1	A	5,40.10 <sup>-2</sup>	1,18.10 <sup>-5</sup>	4,06.10 <sup>-4</sup>	8,89.10 <sup>-8</sup>	3,89.10 <sup>-12</sup>	0,078	0,68	2,07	21,79	19,72	664,69	1,07.10 <sup>-4</sup>
		B								2,07	20,66	18,59		
3	Q3D1V1	A	6,35.10 <sup>-3</sup>	4,77.10 <sup>-6</sup>	1,43.10 <sup>-4</sup>	1,07.10 <sup>-7</sup>	1,53.10 <sup>-11</sup>	0,037	0,64	8,97	15,25	6,29	222,04	2,70.10 <sup>-6</sup>
		B								8,98	15,58	6,60		
4	Q3D2V1	A	4,51.10 <sup>-3</sup>	2,14.10 <sup>-6</sup>	1,89.10 <sup>-4</sup>	8,94.10 <sup>-8</sup>	8,53.10 <sup>-12</sup>	0,044	0,66	15,17	23,59	8,41	119,60	6,68.10 <sup>-6</sup>
		B								15,19	23,60	8,41		
5	Q2D3V1	A	1,57.10 <sup>-2</sup>	3,42.10 <sup>-6</sup>	1,01.10 <sup>-4</sup>	2,20.10 <sup>-8</sup>	9,64.10 <sup>-13</sup>	0,078	0,68	7,14	26,71	19,58	775,73	1,07.10 <sup>-4</sup>
		B								7,14	26,72	19,58		
6	Q2D1V1	A	5,11.10 <sup>-3</sup>	3,77.10 <sup>-6</sup>	7,39.10 <sup>-5</sup>	5,46.10 <sup>-8</sup>	7,78.10 <sup>-12</sup>	0,037	0,64	11,33	20,32	8,98	345,71	2,70.10 <sup>-6</sup>
		B								11,34	20,42	9,09		
7	Q2D2V1	A	3,50.10 <sup>-2</sup>	1,66.10 <sup>-5</sup>	1,07.10 <sup>-4</sup>	5,09.10 <sup>-8</sup>	4,85.10 <sup>-12</sup>	0,044	0,66	1,95	13,24	11,29	1633,83	6,68.10 <sup>-6</sup>
		B								1,95	13,11	11,16		
8	Q1D3V1	A	2,71.10 <sup>-2</sup>	5,93.10 <sup>-6</sup>	3,56.10 <sup>-4</sup>	7,79.10 <sup>-8</sup>	3,41.10 <sup>-12</sup>	0,078	0,68	4,12	63,18	59,06	380,60	1,07.10 <sup>-4</sup>
		B								4,12	64,39	60,27		
9	Q1D2V1	A	6,89.10 <sup>-3</sup>	3,27.10 <sup>-6</sup>	1,29.10 <sup>-4</sup>	6,14.10 <sup>-8</sup>	5,86.10 <sup>-12</sup>	0,044	0,66	9,93	31,99	22,06	266,04	6,68.10 <sup>-6</sup>
		B								9,94	31,84	21,91		
10	Q1D1V1	A	6,71.10 <sup>-3</sup>	4,95.10 <sup>-6</sup>	5,92.10 <sup>-5</sup>	4,37.10 <sup>-8</sup>	6,23.10 <sup>-12</sup>	0,037	0,64	8,63	24,11	15,48	566,44	2,70.10 <sup>-6</sup>
		B								8,63	24,23	15,60		
11	Q1D2V3	A	7,54.10 <sup>-4</sup>	3,57.10 <sup>-7</sup>	2,30.10 <sup>-5</sup>	1,09.10 <sup>-8</sup>	1,04.10 <sup>-12</sup>	0,044	0,66	90,87	202,42	111,54	163,97	6,68.10 <sup>-6</sup>
		B								90,86	200,45	109,58		
12	Q1D3V3	A	4,35.10 <sup>-3</sup>	9,50.10 <sup>-7</sup>	7,40.10 <sup>-4</sup>	1,62.10 <sup>-7</sup>	7,07.10 <sup>-12</sup>	0,078	0,68	25,69	408,43	382,74	29,39	1,07.10 <sup>-4</sup>
		B								25,69	406,33	380,64		
13	Q3D3V2	A	7,67.10 <sup>-2</sup>	1,68.10 <sup>-5</sup>	2,75.10 <sup>-4</sup>	6,01.10 <sup>-8</sup>	2,63.10 <sup>-12</sup>	0,078	0,68	1,46	36,44	34,98	1394,04	1,07.10 <sup>-4</sup>
		B								1,46	38,12	36,66		

Tabela 8.6 – Continuação

EXTRAÇÃO	CONDIÇÃO	REPETIÇÃO	$k_{YA}$ (s <sup>-1</sup> )	$k_f$ (m/s)	$k_{XA}$ (s <sup>-1</sup> )	$k_s$ (m/s)	$D_e$ (m <sup>2</sup> /s)	$X_K$	$X_K/X_0$	$t_{CER}$ (min)	$t_{FER}$ (min)	$t_{FER} - t_{CER}$ (min)	Bi	Função objetivo
14	Q3D2V2	A	9,13.10 <sup>-3</sup>	4,20.10 <sup>-6</sup>	1,63.10 <sup>-4</sup>	7,49.10 <sup>-8</sup>	7,15.10 <sup>-12</sup>	0,044	0,66	7,72	23,93	16,21	280,58	6,68.10 <sup>-6</sup>
		B								7,72	24,16	16,44		
15	Q2D3V2	A	1,57.10 <sup>-2</sup>	3,43.10 <sup>-6</sup>	8,66.10 <sup>-5</sup>	1,89.10 <sup>-8</sup>	8,28.10 <sup>-13</sup>	0,078	0,68	7,11	43,47	36,36	906,79	1,07.10 <sup>-4</sup>
		B								7,11	43,66	36,54		
16	Q3D3V3	A	3,07.10 <sup>-3</sup>	6,71.10 <sup>-7</sup>	1,29.10 <sup>-4</sup>	2,81.10 <sup>-8</sup>	1,23.10 <sup>-12</sup>	0,078	0,68	36,36	154,67	118,31	119,51	1,07.10 <sup>-4</sup>
		B								36,36	154,73	118,37		
17	Q3D1V2	A	9,45.10 <sup>-3</sup>	6,86.10 <sup>-6</sup>	1,43.10 <sup>-4</sup>	1,04.10 <sup>-7</sup>	1,48.10 <sup>-11</sup>	0,037	0,64	6,24	18,98	12,75	330,77	2,70.10 <sup>-6</sup>
		B								6,24	19,31	13,08		
18	Q3D1V3	A	3,62.10 <sup>-3</sup>	2,62.10 <sup>-6</sup>	4,56.10 <sup>-5</sup>	3,31.10 <sup>-8</sup>	4,72.10 <sup>-12</sup>	0,037	0,64	16,30	54,98	38,68	396,48	2,70.10 <sup>-6</sup>
		B								16,30	54,63	38,33		
19	Q3D2V3	A	5,58.10 <sup>-3</sup>	2,64.10 <sup>-6</sup>	6,30.10 <sup>-5</sup>	2,98.10 <sup>-8</sup>	2,85.10 <sup>-12</sup>	0,044	0,66	12,28	62,76	50,48	442,90	6,68.10 <sup>-6</sup>
		B								12,28	62,02	49,74		
20	Q2D2V2	A	4,00.10 <sup>-3</sup>	1,84.10 <sup>-6</sup>	8,31.10 <sup>-5</sup>	3,83.10 <sup>-8</sup>	3,65.10 <sup>-12</sup>	0,044	0,66	17,63	39,40	21,77	240,45	6,68.10 <sup>-6</sup>
		B								17,63	39,49	21,86		
21	Q2D3V3	A	6,68.10 <sup>-3</sup>	1,46.10 <sup>-6</sup>	4,44.10 <sup>-5</sup>	9,70.10 <sup>-9</sup>	4,24.10 <sup>-13</sup>	0,078	0,68	16,72	142,43	125,71	752,48	1,07.10 <sup>-4</sup>
		B								16,72	147,00	130,28		
22	Q2D2V3	A	5,69.10 <sup>-3</sup>	2,70.10 <sup>-6</sup>	3,05.10 <sup>-5</sup>	1,44.10 <sup>-8</sup>	1,38.10 <sup>-12</sup>	0,044	0,66	12,04	75,48	63,44	933,68	6,68.10 <sup>-6</sup>
		B								12,04	75,08	63,04		
23	Q2D1V3	A	1,61.10 <sup>-3</sup>	1,17.10 <sup>-6</sup>	3,16.10 <sup>-5</sup>	2,29.10 <sup>-8</sup>	3,27.10 <sup>-12</sup>	0,037	0,64	36,66	91,24	54,57	254,24	2,70.10 <sup>-6</sup>
		B								36,66	91,07	54,40		
24	Q1D3V2	A	8,98.10 <sup>-3</sup>	1,96.10 <sup>-6</sup>	4,78.10 <sup>-5</sup>	1,04.10 <sup>-8</sup>	4,57.10 <sup>-13</sup>	0,078	0,68	12,44	73,29	60,85	940,24	1,07.10 <sup>-4</sup>
		B								12,44	73,54	61,11		
25	Q1D2V2	A	7,60.10 <sup>-3</sup>	3,50.10 <sup>-6</sup>	6,15.10 <sup>-5</sup>	2,83.10 <sup>-8</sup>	2,70.10 <sup>-12</sup>	0,044	0,66	9,27	46,86	37,59	617,70	6,68.10 <sup>-6</sup>
		B								9,27	46,02	36,75		
26	Q2D1V2	A	3,48.10 <sup>-3</sup>	2,52.10 <sup>-6</sup>	6,49.10 <sup>-5</sup>	4,71.10 <sup>-8</sup>	6,71.10 <sup>-12</sup>	0,037	0,64	16,95	33,38	16,43	268,14	2,70.10 <sup>-6</sup>
		B								16,95	33,65	16,71		
27	Q1D1V2	A	7,52.10 <sup>-3</sup>	5,45.10 <sup>-6</sup>	3,29.10 <sup>-5</sup>	2,39.10 <sup>-8</sup>	3,40.10 <sup>-12</sup>	0,037	0,64	7,84	34,89	27,05	1141,97	2,70.10 <sup>-6</sup>
		B								7,84	34,46	26,62		

8. APÊNDICE

Tabela 8.7 – Resultados da modelagem matemática múltipla o volume maior  $V_3$  das curvas de SFE de *Capsicum frutescens* do lote 2 a 15MPa e 313 K

EXTRAÇÃO	CONDIÇÃO	REPETIÇÃO	$k_{YA}$ (s <sup>-1</sup> )	$k_f$ (m/s)	$k_{XA}$ (s <sup>-1</sup> )	$k_s$ (m/s)	$D_e$ (m <sup>2</sup> /s)	$X_K$	$X_K/X_0$	$t_{CER}$ (min)	$t_{FER}$ (min)	$t_{FER} - t_{CER}$ (min)	Bi	Função objetivo
2	Q3D3V1	A	$3,47 \cdot 10^{-2}$	$7,60 \cdot 10^{-6}$	$1,69 \cdot 10^{-4}$	$3,71 \cdot 10^{-8}$	$1,62 \cdot 10^{-12}$	0,043	0,37	6,20	30,09	23,89	1024,75	$1,95 \cdot 10^{-6}$
		B								6,20	28,99	22,79		
3	Q3D1V1	A	$6,97 \cdot 10^{-3}$	$5,24 \cdot 10^{-6}$	$8,09 \cdot 10^{-5}$	$6,08 \cdot 10^{-8}$	$8,66 \cdot 10^{-12}$	0,032	0,56	10,15	17,46	7,31	430,95	$2,25 \cdot 10^{-7}$
		B								10,16	17,82	7,66		
4	Q3D2V1	A	$3,63 \cdot 10^{-2}$	$1,72 \cdot 10^{-5}$	$6,03 \cdot 10^{-5}$	$2,86 \cdot 10^{-8}$	$2,73 \cdot 10^{-12}$	0,032	0,48	2,87	13,79	10,91	3008,33	$6,04 \cdot 10^{-7}$
		B								2,87	13,79	10,91		
5	Q2D3V1	A	$2,00 \cdot 10^{-2}$	$4,37 \cdot 10^{-6}$	$2,87 \cdot 10^{-5}$	$6,26 \cdot 10^{-9}$	$2,74 \cdot 10^{-13}$	0,043	0,37	10,79	40,99	30,20	3485,08	$1,95 \cdot 10^{-6}$
		B								10,78	40,99	30,21		
6	Q2D1V1	A	$6,10 \cdot 10^{-3}$	$4,51 \cdot 10^{-6}$	$5,71 \cdot 10^{-5}$	$4,22 \cdot 10^{-8}$	$6,01 \cdot 10^{-12}$	0,032	0,56	11,79	22,60	10,80	534,19	$2,25 \cdot 10^{-7}$
		B								11,79	22,72	10,92		
7	Q2D2V1	A	$1,19 \cdot 10^{-2}$	$5,66 \cdot 10^{-6}$	$8,78 \cdot 10^{-5}$	$4,17 \cdot 10^{-8}$	$3,97 \cdot 10^{-12}$	0,032	0,48	8,73	24,74	16,01	679,52	$6,04 \cdot 10^{-7}$
		B								8,73	24,56	15,84		
8	Q1D3V1	A	$2,36 \cdot 10^{-2}$	$5,17 \cdot 10^{-6}$	$3,94 \cdot 10^{-5}$	$8,62 \cdot 10^{-9}$	$3,77 \cdot 10^{-13}$	0,043	0,37	9,11	61,48	52,37	2997,73	$1,95 \cdot 10^{-6}$
		B								9,12	62,41	53,29		
9	Q1D2V1	A	$5,42 \cdot 10^{-3}$	$2,57 \cdot 10^{-6}$	$8,15 \cdot 10^{-5}$	$3,87 \cdot 10^{-8}$	$3,69 \cdot 10^{-12}$	0,032	0,48	19,20	47,38	28,18	332,54	$6,04 \cdot 10^{-7}$
		B								19,21	47,21	28,01		
10	Q1D1V1	A	$3,30 \cdot 10^{-3}$	$2,44 \cdot 10^{-6}$	$5,19 \cdot 10^{-5}$	$3,83 \cdot 10^{-8}$	$5,46 \cdot 10^{-12}$	0,032	0,56	21,79	40,40	18,62	318,63	$2,25 \cdot 10^{-7}$
		B								21,79	40,55	18,76		
13	Q3D3V2	A	$3,00 \cdot 10^{-2}$	$6,55 \cdot 10^{-6}$	$4,77 \cdot 10^{-5}$	$1,04 \cdot 10^{-8}$	$4,56 \cdot 10^{-13}$	0,043	0,37	7,19	44,62	37,42	3137,91	$1,95 \cdot 10^{-6}$
		B								7,19	46,00	38,81		
14	Q3D2V2	A	$1,70 \cdot 10^{-2}$	$7,85 \cdot 10^{-6}$	$9,91 \cdot 10^{-5}$	$4,57 \cdot 10^{-8}$	$4,36 \cdot 10^{-12}$	0,032	0,48	6,30	27,18	20,88	858,89	$6,04 \cdot 10^{-7}$
		B								6,30	27,44	21,15		
15	Q2D3V2	A	$1,31 \cdot 10^{-2}$	$2,86 \cdot 10^{-6}$	$3,06 \cdot 10^{-5}$	$6,69 \cdot 10^{-9}$	$2,93 \cdot 10^{-13}$	0,043	0,37	16,49	68,75	52,26	2134,66	$1,95 \cdot 10^{-6}$
		B								16,49	68,96	52,48		

Tabela 8.6 – Continuação

EXTRAÇÃO	CONDIÇÃO	REPETIÇÃO	$k_{YA}$ (s <sup>-1</sup> )	$k_f$ (m/s)	$k_{XA}$ (s <sup>-1</sup> )	$k_s$ (m/s)	$D_e$ (m <sup>2</sup> /s)	$X_K$	$X_K/X_0$	$t_{CER}$ (min)	$t_{FER}$ (min)	$t_{FER} - t_{CER}$ (min)	Bi	Função objetivo
17	Q3D1V2	A	$7,06 \cdot 10^{-3}$	$5,12 \cdot 10^{-6}$	$1,29 \cdot 10^{-4}$	$9,36 \cdot 10^{-8}$	$1,33 \cdot 10^{-11}$	0,032	0,56	10,37	25,41	15,04	273,66	$2,25 \cdot 10^{-7}$
		B								10,37	25,79	15,41		
20	Q2D2V2	A	$8,40 \cdot 10^{-3}$	$3,87 \cdot 10^{-6}$	$4,55 \cdot 10^{-5}$	$2,10 \cdot 10^{-8}$	$2,00 \cdot 10^{-12}$	0,032	0,48	12,77	41,68	28,91	922,89	$6,04 \cdot 10^{-7}$
		B								12,77	41,79	29,03		
24	Q1D3V2	A	$2,29 \cdot 10^{-3}$	$4,99 \cdot 10^{-7}$	$2,32 \cdot 10^{-5}$	$5,07 \cdot 10^{-9}$	$2,22 \cdot 10^{-13}$	0,043	0,37	94,30	185,18	90,88	492,36	$1,95 \cdot 10^{-6}$
		B								94,31	185,51	91,19		
25	Q1D2V2	A	$4,60 \cdot 10^{-3}$	$2,12 \cdot 10^{-6}$	$4,16 \cdot 10^{-5}$	$1,92 \cdot 10^{-8}$	$1,83 \cdot 10^{-12}$	0,032	0,48	23,32	73,06	49,74	552,38	$6,04 \cdot 10^{-7}$
		B								23,32	72,06	48,74		
26	Q2D1V2	A	$4,64 \cdot 10^{-3}$	$3,37 \cdot 10^{-6}$	$5,07 \cdot 10^{-5}$	$3,68 \cdot 10^{-8}$	$5,24 \cdot 10^{-12}$	0,032	0,56	15,79	35,26	19,47	457,43	$2,25 \cdot 10^{-7}$
		B								15,80	35,57	19,78		
27	Q1D1V2	A	$1,52 \cdot 10^{-3}$	$1,10 \cdot 10^{-6}$	$3,60 \cdot 10^{-5}$	$2,61 \cdot 10^{-8}$	$3,72 \cdot 10^{-12}$	0,032	0,56	48,36	81,67	33,31	210,52	$2,25 \cdot 10^{-7}$
		B								48,36	81,15	32,79		

## 8. APÊNDICE

Tabela 8.8 – Dados experimentais e modelados da repetição A da curva de SFE de *Capsicum frutescens* do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de  $1,60 \cdot 10^{-4}$  kg/s; diâmetro de partícula de 1,42 mm; volume de extração de 289,33 cm<sup>3</sup>; condição Q<sub>1</sub>D<sub>3</sub>V<sub>3</sub> A

Tempo (min)	$M_{CO_2}$ (kg)	Experimental		Modelagem I		Modelagem II		Modelagem múltipla completa	
		$F = 125,02 \text{ g}$		Extrato	Rendimento	Extrato	Rendimento	Extrato	Rendimento
		(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)
0	0	0	0,000	0	0,000	0	0,000	0,000	0,000
5	0,0481	0,090	0,072	0,097	0,078	0,102	0,082	0,083	0,066
10	0,0962	0,218	0,174	0,195	0,156	0,206	0,164	0,166	0,132
15	0,1443	0,317	0,253	0,293	0,234	0,309	0,247	0,249	0,199
20	0,1924	0,421	0,337	0,390	0,312	0,412	0,329	0,332	0,265
30	0,2886	0,618	0,495	0,586	0,468	0,618	0,494	0,498	0,398
40	0,3848	0,794	0,635	0,781	0,625	0,824	0,659	0,664	0,531
60	0,5772	1,167	0,933	1,168	0,934	1,215	0,972	0,997	0,797
80	0,7696	1,478	1,182	1,515	1,211	1,543	1,234	1,329	1,063
100	0,962	1,759	1,407	1,804	1,442	1,797	1,437	1,662	1,329
120	1,1544	2,029	1,623	2,034	1,627	2,003	1,602	1,984	1,587
150	1,443	2,397	1,917	2,335	1,868	2,300	1,839	2,399	1,919
180	1,7316	2,608	2,085	2,621	2,096	2,581	2,064	2,707	2,165
210	2,0202	2,898	2,318	2,892	2,313	2,849	2,278	2,913	2,330
240	2,3088	3,143	2,514	3,148	2,518	3,102	2,481	3,091	2,472
270	2,5974	3,376	2,700	3,391	2,712	3,342	2,672	3,262	2,609

Tabela 8.9 – Dados experimentais e modelados da repetição B da curva de SFE de *Capsicum frutescens* do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de  $1,64 \cdot 10^{-4}$  kg/s; diâmetro de partícula de 1,42 mm; volume de extração de 289,33 cm<sup>3</sup>; condição Q<sub>1</sub>D<sub>3</sub>V<sub>3</sub> B

Tempo (min)	$M_{CO_2}$ (kg)	Experimental		Modelagem I		Modelagem II		Modelagem múltipla completa	
		$F = 125,02 \text{ g}$		Extrato	Rendimento	Extrato	Rendimento	Extrato	Rendimento
		(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)
0	0	0	0,000	0	0,000	0	0,000	0,000	0,000
5	0,04915	0,104	0,083	0,106	0,085	0,103	0,083	0,083	0,066
10	0,0983	0,238	0,190	0,214	0,171	0,207	0,166	0,167	0,133
15	0,14745	0,336	0,269	0,321	0,256	0,311	0,249	0,250	0,200
20	0,1966	0,440	0,352	0,428	0,342	0,415	0,332	0,334	0,267
30	0,2949	0,637	0,509	0,642	0,513	0,623	0,499	0,501	0,401
40	0,3932	0,883	0,706	0,856	0,685	0,832	0,665	0,668	0,535
60	0,5898	1,226	0,981	1,251	1,000	1,225	0,980	1,003	0,802
80	0,7864	1,529	1,222	1,572	1,257	1,554	1,243	1,338	1,070
100	0,983	1,790	1,431	1,805	1,443	1,804	1,443	1,672	1,337
120	1,1796	2,015	1,612	2,002	1,601	2,011	1,608	1,997	1,597
150	1,4745	2,306	1,844	2,286	1,828	2,308	1,845	2,411	1,929
180	1,7694	2,585	2,067	2,556	2,044	2,590	2,071	2,717	2,173
210	2,0643	2,823	2,258	2,812	2,249	2,857	2,285	2,920	2,335
240	2,3592	3,056	2,444	3,056	2,444	3,111	2,488	3,098	2,477
270	2,6541	3,245	2,595	3,288	2,629	3,351	2,680	3,269	2,614

## 8. APÊNDICE

Tabela 8.10 – Dados experimentais e modelados da repetição A da curva de SFE de *Capsicum frutescens* do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de  $3,95 \cdot 10^{-4}$  kg/s; diâmetro de partícula de 0,44 mm; volume de extração de 54,39 cm<sup>3</sup>; condição Q<sub>3</sub>D<sub>1</sub>V<sub>1</sub> A

Tempo (min)	$M_{CO_2}$ (kg)	Experimental $F = 23,94$ g		Modelagem I		Modelagem II		Modelagem múltipla completa		Modelagem múltipla sem V <sub>3</sub>	
		Extrato (g)	Rendimento (%)	Extrato (g)	Rendimento (%)	Extrato (g)	Rendimento (%)	Extrato (g)	Rendimento (%)	Extrato (g)	Rendimento (%)
0	0	0	0,000	0	0,000	0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
5	0,11835	0,410	1,712	0,373	1,557	0,371	1,548	0,373	1,556	0,372	1,555
10	0,2367	0,849	3,545	0,747	3,122	0,741	3,097	0,747	3,119	0,746	3,116
15	0,35505	1,183	4,943	1,122	4,687	1,105	4,617	1,129	4,715	1,116	4,662
20	0,4734	1,545	6,453	1,497	6,253	1,452	6,066	1,461	6,101	1,474	6,155
30	0,7101	1,983	8,285	2,014	8,414	1,962	8,197	1,836	7,668	1,948	8,136
40	0,9468	2,169	9,059	2,130	8,896	2,069	8,644	2,121	8,861	2,075	8,669
60	1,4202	2,312	9,658	2,313	9,661	2,245	9,376	2,476	10,343	2,278	9,514
75	1,77525	2,427	10,136	2,416	10,093	2,348	9,808	2,614	10,919	2,391	9,989
100	2,367	2,543	10,621	2,541	10,615	2,478	10,353	2,719	11,360	2,528	10,558
120	2,8404	2,605	10,881	2,609	10,900	2,554	10,669	2,752	11,494	2,601	10,866
140	3,3138	2,635	11,008	2,658	11,103	2,611	10,905	2,765	11,552	2,654	11,084

Tabela 8.11 – Dados experimentais e modelados da repetição B da curva de SFE de *Capsicum frutescens* do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de  $4,12 \cdot 10^{-4}$  kg/s; diâmetro de partícula de 0,44 mm; volume de extração de 54,39 cm<sup>3</sup>; condição Q<sub>3</sub>D<sub>1</sub>V<sub>1</sub> B

Tempo (min)	$M_{CO_2}$ (kg)	Experimental		Modelagem I		Modelagem II		Modelagem múltipla completa		Modelagem múltipla sem V <sub>3</sub>	
		$F = 23,95 \text{ g}$		Extrato	Rendimento	Extrato	Rendimento	Extrato	Rendimento	Extrato	Rendimento
		(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)
0	0	0	0,000	0	0,000	0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
5	0,1235	0,341	1,423	0,364	1,520	0,386	1,611	0,389	1,624	0,388	1,621
10	0,247	0,738	3,083	0,730	3,047	0,771	3,220	0,779	3,254	0,777	3,246
15	0,3705	1,085	4,531	1,083	4,523	1,148	4,791	1,180	4,927	1,161	4,849
20	0,494	1,414	5,905	1,411	5,890	1,501	6,268	1,481	6,183	1,528	6,380
30	0,741	1,897	7,919	1,907	7,964	1,966	8,207	1,855	7,746	1,961	8,187
40	0,988	2,069	8,638	2,048	8,553	2,073	8,654	2,138	8,926	2,087	8,715
60	1,482	2,184	9,119	2,198	9,177	2,248	9,385	2,486	10,380	2,287	9,548
75	1,8525	2,285	9,540	2,290	9,562	2,351	9,816	2,620	10,941	2,399	10,017
100	2,47	2,426	10,128	2,413	10,075	2,481	10,360	2,723	11,369	2,533	10,577
120	2,964	2,496	10,420	2,489	10,393	2,557	10,674	2,754	11,500	2,606	10,881
140	3,458	2,543	10,618	2,549	10,645	2,613	10,910	2,768	11,555	2,657	11,095

## 8. APÊNDICE

Tabela 8.12 – Dados experimentais e modelados da repetição A da curva de SFE de *Capsicum frutescens* do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de  $4,13 \cdot 10^{-4}$  kg/s; diâmetro de partícula de 1,42 mm; volume de extração de 54,39 cm<sup>3</sup>; condição Q<sub>3</sub>D<sub>3</sub>V<sub>1</sub> A

Tempo (min)	$M_{CO_2}$ (kg)	Experimental $F = 22.69$ g		Modelagem I		Modelagem II		Modelagem múltipla completa		Modelagem múltipla sem V <sub>3</sub>	
		Extrato (g)	Rendimento (%)	Extrato (g)	Rendimento (%)	Extrato (g)	Rendimento (%)	Extrato (g)	Rendimento (%)	Extrato (g)	Rendimento (%)
0	0	0	0,000	0	0,000	0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
5	0,12395	0,225	0,993	0,203	0,894	0,216	0,953	0,196	0,865	0,210	0,926
10	0,2479	0,422	1,859	0,407	1,792	0,433	1,910	0,389	1,714	0,421	1,857
15	0,37185	0,537	2,369	0,574	2,531	0,594	2,616	0,493	2,173	0,571	2,517
20	0,4958	0,622	2,741	0,636	2,804	0,639	2,815	0,537	2,365	0,613	2,703
30	0,7437	0,704	3,102	0,693	3,056	0,690	3,040	0,617	2,720	0,670	2,954
40	0,9916	0,778	3,427	0,746	3,286	0,737	3,247	0,689	3,038	0,723	3,185
60	1,4874	0,846	3,729	0,837	3,688	0,821	3,616	0,812	3,578	0,815	3,590
80	1,9832	0,908	4,000	0,913	4,025	0,892	3,930	0,910	4,010	0,892	3,931
100	2,479	0,970	4,275	0,977	4,305	0,952	4,197	0,988	4,355	0,957	4,217
120	2,9748	1,030	4,539	1,030	4,539	1,004	4,424	1,051	4,630	1,011	4,457
140	3,4706	1,062	4,680	1,074	4,733	1,047	4,616	1,100	4,848	1,057	4,658

Tabela 8.13 – Dados experimentais e modelados da repetição B da curva de SFE de *Capsicum frutescens* do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de  $3,96 \cdot 10^{-4}$  kg/s; diâmetro de partícula de 1,42 mm; volume de extração de 54,39 cm<sup>3</sup>; condição Q<sub>3</sub>D<sub>3</sub>V<sub>1</sub> B

Tempo (min)	$M_{CO_2}$ (kg)	Experimental $F = 22.71$ g		Modelagem I		Modelagem II		Modelagem múltipla completa		Modelagem múltipla sem V <sub>3</sub>	
		Extrato (g)	Rendimento (%)	Extrato (g)	Rendimento (%)	Extrato (g)	Rendimento (%)	Extrato (g)	Rendimento (%)	Extrato (g)	Rendimento (%)
0	0	0	0,000	0	0,000	0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
5	0,11875	0,266	1,172	0,233	1,024	0,213	0,940	0,194	0,854	0,208	0,914
10	0,2375	0,458	2,016	0,461	2,030	0,428	1,884	0,385	1,694	0,416	1,832
15	0,35625	0,566	2,491	0,606	2,668	0,588	2,591	0,492	2,166	0,568	2,503
20	0,475	0,633	2,785	0,638	2,808	0,638	2,809	0,536	2,358	0,613	2,700
30	0,7125	0,700	3,084	0,684	3,010	0,689	3,034	0,616	2,712	0,670	2,951
40	0,95	0,744	3,277	0,726	3,198	0,736	3,242	0,688	3,030	0,722	3,181
60	1,425	0,812	3,576	0,803	3,536	0,820	3,611	0,811	3,571	0,814	3,586
80	1,9	0,870	3,831	0,870	3,829	0,891	3,925	0,909	4,004	0,892	3,927
100	2,375	0,923	4,065	0,927	4,083	0,952	4,193	0,988	4,350	0,957	4,213
120	2,85	0,976	4,299	0,977	4,302	1,004	4,420	1,050	4,625	1,011	4,454
140	3,325	1,009	4,441	1,020	4,491	1,047	4,612	1,100	4,844	1,057	4,655

## 8. APÊNDICE

Tabela 8.14 – Dados experimentais e modelados da repetição A da curva de SFE de *Capsicum frutescens* do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de  $3,98 \cdot 10^{-4}$  kg/s; diâmetro de partícula de 0,95 mm; volume de extração de 54,39 cm<sup>3</sup>; condição Q<sub>3</sub>D<sub>2</sub>V<sub>1</sub> A

Tempo (min)	$M_{CO_2}$ (kg)	Experimental $F = 24.09$ g		Modelagem I		Modelagem II		Modelagem múltipla completa		Modelagem múltipla sem V <sub>3</sub>	
		Extrato (g)	Rendimento (%)	Extrato (g)	Rendimento (%)	Extrato (g)	Rendimento (%)	Extrato (g)	Rendimento (%)	Extrato (g)	Rendimento (%)
0	0	0	0,000	0	0,000	0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
5	0,1193	0,320	1,326	0,298	1,236	0,285	1,184	0,149	0,620	0,375	1,557
10	0,2386	0,604	2,506	0,588	2,440	0,564	2,342	0,299	1,243	0,740	3,073
15	0,3579	0,769	3,192	0,805	3,342	0,773	3,211	0,450	1,866	0,886	3,676
20	0,4772	0,850	3,528	0,880	3,655	0,848	3,519	0,579	2,402	0,908	3,769
30	0,7158	0,954	3,961	0,934	3,878	0,903	3,748	0,754	3,130	0,951	3,946
40	0,9544	1,008	4,183	0,984	4,085	0,954	3,961	0,898	3,729	0,991	4,113
60	1,4316	1,083	4,497	1,074	4,457	1,046	4,343	1,122	4,659	1,064	4,417
80	1,9088	1,149	4,770	1,151	4,776	1,126	4,673	1,279	5,308	1,129	4,686
100	2,386	1,201	4,986	1,217	5,051	1,194	4,958	1,387	5,757	1,186	4,924
120	2,8632	1,281	5,317	1,274	5,287	1,253	5,203	1,461	6,063	1,237	5,134
140	3,3404	1,311	5,444	1,323	5,490	1,304	5,414	1,511	6,272	1,282	5,320

Tabela 8.15 – Dados experimentais e modelados da repetição B da curva de SFE de *Capsicum frutescens* do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de  $3,98 \cdot 10^{-4}$  kg/s; diâmetro de partícula de 0,95 mm; volume de extração de 54,39 cm<sup>3</sup>; condição Q<sub>3</sub>D<sub>2</sub>V<sub>1</sub> B

Tempo (min)	$M_{CO_2}$ (kg)	Experimental $F = 24.12$ g		Modelagem I		Modelagem II		Modelagem múltipla completa		Modelagem múltipla sem V <sub>3</sub>	
		Extrato (g)	Rendimento (%)	Extrato (g)	Rendimento (%)	Extrato (g)	Rendimento (%)	Extrato (g)	Rendimento (%)	Extrato (g)	Rendimento (%)
0	0	0	0,000	0	0,000	0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
5	0,11945	0,288	1,194	0,278	1,153	0,285	1,183	0,149	0,619	0,376	1,557
10	0,2389	0,571	2,367	0,551	2,284	0,565	2,341	0,300	1,242	0,741	3,072
15	0,35835	0,723	2,997	0,754	3,124	0,774	3,208	0,450	1,864	0,886	3,675
20	0,4778	0,795	3,295	0,822	3,410	0,848	3,516	0,579	2,400	0,909	3,767
30	0,7167	0,897	3,719	0,878	3,639	0,903	3,745	0,754	3,128	0,951	3,944
40	0,9556	0,960	3,980	0,929	3,853	0,955	3,958	0,899	3,727	0,992	4,111
60	1,4334	1,036	4,294	1,022	4,239	1,047	4,340	1,123	4,656	1,065	4,415
80	1,9112	1,107	4,589	1,103	4,573	1,126	4,670	1,280	5,306	1,130	4,684
100	2,389	1,156	4,792	1,173	4,863	1,195	4,955	1,388	5,754	1,187	4,922
120	2,8668	1,230	5,099	1,233	5,113	1,254	5,200	1,462	6,061	1,238	5,132
140	3,3446	1,278	5,297	1,286	5,331	1,305	5,411	1,512	6,269	1,283	5,318

## 8. APÊNDICE

Tabela 8.16 – Dados experimentais e modelados da repetição A da curva de SFE de *Capsicum frutescens* do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de  $2,79 \cdot 10^{-4}$  kg/s; diâmetro de partícula de 0,44 mm; volume de extração de 54,39 cm<sup>3</sup>; condição Q<sub>2</sub>D<sub>1</sub>V<sub>1</sub> A

Tempo (min)	$M_{CO_2}$ (kg)	Experimental $F = 23.96$ g		Modelagem I		Modelagem II		Modelagem múltipla completa		Modelagem múltipla sem V <sub>3</sub>	
		Extrato (g)	Rendimento (%)	Extrato (g)	Rendimento (%)	Extrato (g)	Rendimento (%)	Extrato (g)	Rendimento (%)	Extrato (g)	Rendimento (%)
0	0	0	0,000	0	0,000	0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
5	0,0838	0,244	1,018	0,236	0,984	0,224	0,937	0,373	1,555	0,261	1,091
10	0,1676	0,502	2,094	0,473	1,974	0,450	1,879	0,747	3,117	0,524	2,188
15	0,2514	0,732	3,054	0,710	2,964	0,676	2,822	1,129	4,711	0,784	3,272
20	0,3352	0,946	3,947	0,943	3,936	0,902	3,764	1,461	6,096	1,038	4,334
30	0,5028	1,345	5,613	1,364	5,694	1,315	5,489	1,836	7,662	1,510	6,303
40	0,6704	1,662	6,935	1,692	7,060	1,645	6,867	2,121	8,854	1,789	7,467
60	1,0056	1,846	7,706	1,853	7,733	1,870	7,803	2,476	10,335	1,846	7,706
80	1,3408	1,918	8,006	1,902	7,938	1,919	8,008	2,614	10,910	1,900	7,931
100	1,676	1,968	8,213	1,949	8,132	1,965	8,201	2,719	11,350	1,951	8,144
120	2,0112	2,003	8,358	1,993	8,317	2,009	8,385	2,752	11,485	1,999	8,344
140	2,3464	2,029	8,469	2,035	8,491	2,051	8,558	2,765	11,542	2,044	8,533
160	2,6816	2,053	8,566	2,074	8,657	2,090	8,723	2,717	11,340	2,087	8,711

Tabela 8.17 – Dados experimentais e modelados da repetição B da curva de SFE de *Capsicum frutescens* do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de  $2,79 \cdot 10^{-4}$  kg/s; diâmetro de partícula de 0,44 mm; volume de extração de 54,39 cm<sup>3</sup>; condição Q<sub>2</sub>D<sub>1</sub>V<sub>1</sub> B

Tempo (min)	$M_{CO_2}$ (kg)	Experimental		Modelagem I		Modelagem II		Modelagem múltipla completa		Modelagem múltipla sem V <sub>3</sub>	
		$F = 23.95 \text{ g}$		Extrato	Rendimento	Extrato	Rendimento	Extrato	Rendimento	Extrato	Rendimento
		(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)
0	0	0	0,000	0	0,000	0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
5	0,0838	0,214	0,894	0,216	0,900	0,224	0,937	0,389	1,624	0,261	1,091
10	0,1676	0,447	1,868	0,433	1,806	0,450	1,879	0,779	3,254	0,524	2,188
15	0,2514	0,677	2,828	0,649	2,712	0,676	2,822	1,180	4,927	0,784	3,272
20	0,3352	0,879	3,671	0,866	3,617	0,902	3,765	1,481	6,183	1,038	4,334
30	0,5028	1,247	5,208	1,276	5,329	1,315	5,490	1,855	7,746	1,510	6,303
40	0,6704	1,597	6,670	1,605	6,701	1,645	6,868	2,138	8,926	1,790	7,476
60	1,0056	1,860	7,765	1,872	7,817	1,869	7,804	2,486	10,380	1,848	7,714
80	1,3408	1,937	8,086	1,926	8,041	1,918	8,009	2,620	10,941	1,901	7,939
100	1,676	1,990	8,308	1,976	8,251	1,965	8,203	2,723	11,369	1,952	8,151
120	2,0112	2,039	8,514	2,024	8,450	2,009	8,386	2,754	11,500	2,000	8,351
140	2,3464	2,068	8,633	2,068	8,636	2,050	8,560	2,768	11,555	2,045	8,540
160	2,6816	2,092	8,733	2,111	8,812	2,089	8,724	2,717	11,345	2,088	8,718

## 8. APÊNDICE

Tabela 8.18 – Dados experimentais e modelados da repetição A da curva de SFE de *Capsicum frutescens* do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de  $2,85 \cdot 10^{-4}$  kg/s; diâmetro de partícula de 1,42 mm; volume de extração de 54,39 cm<sup>3</sup>; condição Q<sub>2</sub>D<sub>3</sub>V<sub>1</sub> A

Tempo (min)	$M_{CO_2}$ (kg)	Experimental $F = 23.10 \text{ g}$		Modelagem I		Modelagem II		Modelagem múltipla completa		Modelagem múltipla sem V <sub>3</sub>	
		Extrato (g)	Rendimento (%)	Extrato (g)	Rendimento (%)	Extrato (g)	Rendimento (%)	Extrato (g)	Rendimento (%)	Extrato (g)	Rendimento (%)
0	0	0	0,000	0	0,000	0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
5	0,0855	0,202	0,873	0,151	0,655	0,169	0,731	0,151	0,655	0,170	0,738
10	0,171	0,365	1,578	0,303	1,314	0,339	1,466	0,303	1,314	0,342	1,480
15	0,2565	0,467	2,020	0,435	1,884	0,493	2,135	0,435	1,884	0,496	2,148
20	0,342	0,531	2,298	0,501	2,169	0,590	2,554	0,501	2,169	0,592	2,562
30	0,513	0,630	2,729	0,562	2,431	0,641	2,774	0,562	2,431	0,641	2,775
40	0,684	0,697	3,019	0,618	2,675	0,681	2,947	0,618	2,675	0,681	2,947
60	1,026	0,777	3,362	0,719	3,111	0,754	3,264	0,719	3,111	0,754	3,262
80	1,368	0,834	3,612	0,805	3,486	0,819	3,545	0,805	3,486	0,818	3,542
100	1,71	0,874	3,783	0,880	3,808	0,876	3,793	0,880	3,808	0,875	3,790
120	2,052	0,920	3,982	0,943	4,083	0,927	4,014	0,943	4,083	0,926	4,010
140	2,394	0,946	4,097	0,998	4,319	0,972	4,209	0,998	4,319	0,971	4,204
160	2,736	0,970	4,197	1,044	4,520	1,012	4,381	1,044	4,520	1,011	4,377

Tabela 8.19 – Dados experimentais e modelados da repetição B da curva de SFE de *Capsicum frutescens* do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de  $2,82 \cdot 10^{-4}$  kg/s; diâmetro de partícula de 1,42 mm; volume de extração de 54,39 cm<sup>3</sup>; condição Q<sub>2</sub>D<sub>3</sub>V<sub>1</sub> B

Tempo (min)	$M_{CO_2}$ (kg)	Experimental		Modelagem I		Modelagem II		Modelagem múltipla completa		Modelagem múltipla sem V <sub>3</sub>	
		$F = 23.10 \text{ g}$		Extrato	Rendimento	Extrato	Rendimento	Extrato	Rendimento	Extrato	Rendimento
		(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)
0	0	0	0,000	0	0,000	0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
5	0,0846	0,201	0,870	0,167	0,723	0,168	0,728	0,151	0,653	0,170	0,735
10	0,1692	0,368	1,593	0,335	1,451	0,337	1,460	0,302	1,309	0,341	1,475
15	0,2538	0,485	2,097	0,489	2,118	0,492	2,128	0,434	1,880	0,494	2,141
20	0,3384	0,549	2,379	0,586	2,538	0,590	2,553	0,501	2,167	0,590	2,556
30	0,5076	0,646	2,797	0,637	2,756	0,642	2,777	0,561	2,430	0,640	2,771
40	0,6768	0,703	3,041	0,675	2,924	0,681	2,950	0,618	2,674	0,680	2,943
60	1,0152	0,782	3,387	0,747	3,232	0,754	3,266	0,718	3,110	0,753	3,259
80	1,3536	0,837	3,624	0,810	3,506	0,819	3,547	0,805	3,485	0,818	3,539
100	1,692	0,887	3,842	0,866	3,750	0,877	3,795	0,879	3,807	0,875	3,787
120	2,0304	0,953	4,125	0,917	3,968	0,928	4,015	0,943	4,082	0,926	4,007
140	2,3688	0,978	4,234	0,961	4,161	0,973	4,210	0,997	4,318	0,971	4,202
160	2,7072	0,990	4,287	1,001	4,332	1,012	4,382	1,044	4,520	1,011	4,375

## 8. APÊNDICE

Tabela 8.20 – Dados experimentais e modelados da repetição A da curva de SFE de *Capsicum frutescens* do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de  $2,84 \cdot 10^{-4}$  kg/s; diâmetro de partícula de 0,95 mm; volume de extração de 54,39 cm<sup>3</sup>; condição Q<sub>2</sub>D<sub>2</sub>V<sub>1</sub> A

Tempo (min)	$M_{CO_2}$ (kg)	Experimental $F = 24.06$ g		Modelagem I		Modelagem II		Modelagem múltipla completa		Modelagem múltipla sem V <sub>3</sub>	
		Extrato (g)	Rendimento (%)	Extrato (g)	Rendimento (%)	Extrato (g)	Rendimento (%)	Extrato (g)	Rendimento (%)	Extrato (g)	Rendimento (%)
0	0	0	0,000	0	0,000	0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
5	0,08525	0,208	0,863	0,186	0,772	0,188	0,782	0,268	1,115	0,239	0,992
10	0,1705	0,400	1,664	0,373	1,549	0,377	1,568	0,540	2,246	0,475	1,975
15	0,25575	0,573	2,380	0,560	2,326	0,567	2,355	0,648	2,695	0,686	2,851
20	0,341	0,714	2,967	0,735	3,055	0,740	3,074	0,698	2,900	0,840	3,491
30	0,5115	0,945	3,928	0,973	4,045	0,964	4,006	0,789	3,280	0,937	3,893
40	0,682	1,028	4,271	1,036	4,307	1,020	4,240	0,872	3,626	0,994	4,132
60	1,023	1,128	4,689	1,113	4,627	1,105	4,594	1,015	4,220	1,095	4,553
80	1,364	1,197	4,977	1,180	4,905	1,179	4,899	1,132	4,705	1,181	4,907
100	1,705	1,252	5,204	1,238	5,147	1,242	5,161	1,226	5,097	1,252	5,204
120	2,046	1,297	5,392	1,289	5,356	1,296	5,386	1,303	5,415	1,312	5,453
140	2,387	1,325	5,509	1,333	5,538	1,342	5,578	1,365	5,671	1,362	5,661
160	2,728	1,343	5,583	1,370	5,696	1,382	5,742	1,414	5,877	1,404	5,835

Tabela 8.21 – Dados experimentais e modelados da repetição B da curva de SFE de *Capsicum frutescens* do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de  $2,87 \cdot 10^{-4}$  kg/s; diâmetro de partícula de 0,95 mm; volume de extração de 54,39 cm<sup>3</sup>; condição Q<sub>2</sub>D<sub>2</sub>V<sub>1</sub> B

Tempo (min)	$M_{CO_2}$ (kg)	Experimental		Modelagem I		Modelagem II		Modelagem múltipla completa		Modelagem múltipla sem V <sub>3</sub>	
		$F = 24.06 \text{ g}$		Extrato	Rendimento	Extrato	Rendimento	Extrato	Rendimento	Extrato	Rendimento
		(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)
0	0	0	0,000	0	0,000	0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
5	0,0861	0,199	0,827	0,195	0,812	0,189	0,785	0,271	1,126	0,240	0,998
10	0,1722	0,409	1,698	0,392	1,630	0,379	1,575	0,546	2,267	0,478	1,987
15	0,2583	0,581	2,414	0,587	2,440	0,569	2,364	0,651	2,704	0,690	2,867
20	0,3444	0,741	3,080	0,753	3,131	0,742	3,085	0,700	2,908	0,842	3,501
30	0,5166	0,912	3,792	0,944	3,925	0,965	4,013	0,791	3,289	0,936	3,890
40	0,6888	1,006	4,181	0,999	4,151	1,020	4,239	0,874	3,633	0,993	4,129
60	1,0332	1,125	4,676	1,095	4,551	1,105	4,594	1,017	4,227	1,095	4,551
80	1,3776	1,202	4,995	1,177	4,891	1,179	4,899	1,133	4,710	1,180	4,905
100	1,722	1,261	5,243	1,246	5,178	1,242	5,161	1,228	5,102	1,252	5,203
120	2,0664	1,306	5,429	1,304	5,420	1,296	5,385	1,304	5,419	1,312	5,452
140	2,4108	1,330	5,530	1,353	5,625	1,342	5,578	1,365	5,674	1,362	5,661
160	2,7552	1,362	5,659	1,395	5,797	1,382	5,742	1,415	5,880	1,404	5,835

## 8. APÊNDICE

Tabela 8.22 – Dados experimentais e modelados da repetição A da curva de SFE de *Capsicum frutescens* do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de  $1,69 \cdot 10^{-4}$  kg/s; diâmetro de partícula de 0,44 mm; volume de extração de 54,39 cm<sup>3</sup>; condição Q<sub>1</sub>D<sub>1</sub>V<sub>1</sub> A

Tempo (min)	$M_{CO_2}$ (kg)	Experimental $F = 23.94$ g		Modelagem I		Modelagem II		Modelagem múltipla completa		Modelagem múltipla sem V <sub>3</sub>	
		Extrato (g)	Rendimento (%)	Extrato (g)	Rendimento (%)	Extrato (g)	Rendimento (%)	Extrato (g)	Rendimento (%)	Extrato (g)	Rendimento (%)
0	0	0	0,000	0	0,000	0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
5	0,0507	0,163	0,679	0,150	0,625	0,145	0,605	0,160	0,668	0,160	0,667
10	0,1014	0,343	1,432	0,300	1,254	0,291	1,214	0,319	1,332	0,320	1,337
15	0,1521	0,495	2,068	0,451	1,883	0,437	1,824	0,479	2,003	0,481	2,007
20	0,2028	0,662	2,767	0,601	2,512	0,582	2,433	0,643	2,688	0,641	2,677
30	0,3042	0,923	3,856	0,894	3,735	0,866	3,619	0,962	4,018	0,964	4,027
40	0,4056	1,150	4,805	1,170	4,887	1,131	4,724	1,268	5,298	1,277	5,335
60	0,6084	1,531	6,396	1,630	6,807	1,567	6,545	1,929	8,056	1,852	7,737
80	0,8112	1,817	7,590	1,845	7,707	1,787	7,464	2,300	9,607	1,923	8,034
100	1,014	2,021	8,440	1,953	8,157	1,919	8,015	2,529	10,564	1,989	8,309
120	1,2168	2,100	8,773	2,049	8,558	2,034	8,498	2,654	11,086	2,050	8,563
140	1,4196	2,162	9,029	2,134	8,914	2,135	8,920	2,717	11,350	2,106	8,799
160	1,6224	2,189	9,143	2,210	9,231	2,223	9,288	2,748	11,478	2,159	9,017
180	1,8252	2,216	9,256	2,277	9,512	2,300	9,607	2,762	11,539	2,207	9,218

Tabela 8.23 – Dados experimentais e modelados da repetição B da curva de SFE de *Capsicum frutescens* do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de  $1,67 \cdot 10^{-4}$  kg/s; diâmetro de partícula de 0,44 mm; volume de extração de 54,39 cm<sup>3</sup>; condição Q<sub>1</sub>D<sub>1</sub>V<sub>1</sub> B

Tempo (min)	$M_{CO_2}$ (kg)	Experimental $F = 23.96$ g		Modelagem I		Modelagem II		Modelagem múltipla completa		Modelagem múltipla sem V <sub>3</sub>	
		Extrato (g)	Rendimento (%)	Extrato (g)	Rendimento (%)	Extrato (g)	Rendimento (%)	Extrato (g)	Rendimento (%)	Extrato (g)	Rendimento (%)
0	0	0	0,000	0	0,000	0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
5	0,04995	0,148	0,618	0,157	0,656	0,158	0,659	0,143	0,598	0,139	0,580
10	0,0999	0,308	1,286	0,315	1,316	0,314	1,310	0,288	1,201	0,279	1,164
15	0,14985	0,453	1,892	0,473	1,975	0,472	1,968	0,432	1,803	0,419	1,747
20	0,1998	0,603	2,517	0,631	2,634	0,634	2,644	0,576	2,405	0,558	2,331
30	0,2997	0,869	3,627	0,950	3,964	0,949	3,959	0,857	3,578	0,831	3,470
40	0,3996	1,071	4,472	1,257	5,246	1,246	5,199	1,120	4,676	1,085	4,529
60	0,5994	1,400	5,844	1,848	7,712	1,914	7,989	1,558	6,503	1,505	6,281
80	0,7992	1,708	7,130	1,919	8,010	2,290	9,556	1,785	7,448	1,737	7,250
100	0,999	1,973	8,233	1,985	8,287	2,524	10,533	1,917	8,000	1,889	7,884
120	1,1988	2,102	8,772	2,047	8,542	2,652	11,069	2,033	8,484	2,021	8,434
140	1,3986	2,152	8,983	2,103	8,779	2,717	11,341	2,134	8,907	2,134	8,908
160	1,5984	2,208	9,214	2,156	8,998	2,749	11,473	2,222	9,276	2,232	9,315
180	1,7982	2,231	9,312	2,204	9,200	2,764	11,537	2,299	9,596	2,315	9,664

## 8. APÊNDICE

Tabela 8.24 – Dados experimentais e modelados da repetição A da curva de SFE de *Capsicum frutescens* do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de  $1,70 \cdot 10^{-4}$  kg/s; diâmetro de partícula de 0,95 mm; volume de extração de 54,39 cm<sup>3</sup>; condição Q<sub>1</sub>D<sub>2</sub>V<sub>1</sub> A

Tempo (min)	$M_{CO_2}$ (kg)	Experimental $F = 24.05$ g		Modelagem I		Modelagem II		Modelagem múltipla completa		Modelagem múltipla sem V <sub>3</sub>	
		Extrato (g)	Rendimento (%)	Extrato (g)	Rendimento (%)	Extrato (g)	Rendimento (%)	Extrato (g)	Rendimento (%)	Extrato (g)	Rendimento (%)
0	0	0	0,000	0	0,000	0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
5	0,05085	0,113	0,471	0,116	0,481	0,113	0,471	0,141	0,585	0,127	0,529
10	0,1017	0,231	0,959	0,232	0,966	0,227	0,945	0,282	1,173	0,255	1,061
15	0,15255	0,369	1,533	0,349	1,451	0,341	1,419	0,414	1,720	0,383	1,593
20	0,2034	0,481	2,001	0,465	1,935	0,455	1,893	0,530	2,205	0,510	2,119
30	0,3051	0,679	2,825	0,688	2,859	0,675	2,805	0,694	2,886	0,730	3,035
40	0,4068	0,846	3,518	0,864	3,594	0,852	3,542	0,796	3,312	0,883	3,671
60	0,6102	1,034	4,297	1,042	4,332	1,023	4,254	0,972	4,042	1,004	4,174
80	0,8136	1,146	4,763	1,140	4,738	1,107	4,605	1,113	4,629	1,095	4,554
100	1,017	1,237	5,144	1,221	5,078	1,180	4,908	1,225	5,095	1,173	4,879
120	1,2204	1,309	5,443	1,290	5,362	1,243	5,168	1,314	5,462	1,240	5,157
140	1,4238	1,349	5,611	1,346	5,598	1,297	5,393	1,382	5,748	1,297	5,394
160	1,6272	1,381	5,744	1,393	5,794	1,343	5,585	1,436	5,971	1,346	5,596
180	1,8306	1,409	5,859	1,432	5,955	1,383	5,750	1,477	6,143	1,387	5,768

Tabela 8.25 – Dados experimentais e modelados da repetição B da curva de SFE de *Capsicum frutescens* do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de  $1,71 \cdot 10^{-4}$  kg/s; diâmetro de partícula de 0,95 mm; volume de extração de 54,39 cm<sup>3</sup>; condição Q<sub>1</sub>D<sub>2</sub>V<sub>1</sub> B

Tempo (min)	$M_{CO_2}$ (kg)	Experimental $F = 24.06$ g		Modelagem I		Modelagem II		Modelagem múltipla completa		Modelagem múltipla sem V <sub>3</sub>	
		Extrato (g)	Rendimento (%)	Extrato (g)	Rendimento (%)	Extrato (g)	Rendimento (%)	Extrato (g)	Rendimento (%)	Extrato (g)	Rendimento (%)
0	0	0	0,000	0	0,000	0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
5	0,05115	0,120	0,497	0,112	0,464	0,114	0,472	0,141	0,587	0,128	0,530
10	0,1023	0,247	1,026	0,224	0,931	0,228	0,947	0,283	1,177	0,256	1,064
15	0,15345	0,353	1,468	0,336	1,398	0,342	1,422	0,415	1,724	0,384	1,597
20	0,2046	0,462	1,919	0,449	1,865	0,456	1,897	0,532	2,210	0,511	2,124
30	0,3069	0,658	2,735	0,666	2,768	0,676	2,810	0,695	2,887	0,732	3,041
40	0,4092	0,809	3,362	0,842	3,498	0,853	3,546	0,797	3,313	0,884	3,674
60	0,6138	0,990	4,114	1,002	4,164	1,023	4,252	0,973	4,043	1,004	4,173
80	0,8184	1,097	4,559	1,076	4,470	1,107	4,603	1,114	4,630	1,095	4,553
100	1,023	1,160	4,820	1,141	4,741	1,180	4,906	1,226	5,096	1,174	4,878
120	1,2276	1,219	5,068	1,198	4,981	1,243	5,167	1,314	5,462	1,241	5,156
140	1,4322	1,251	5,198	1,249	5,192	1,297	5,391	1,383	5,749	1,298	5,394
160	1,6368	1,283	5,334	1,294	5,378	1,343	5,584	1,437	5,971	1,346	5,596
180	1,8414	1,304	5,421	1,333	5,541	1,383	5,749	1,478	6,143	1,388	5,767

## 8. APÊNDICE

Tabela 8.26 – Dados experimentais e modelados da repetição A da curva de SFE de *Capsicum frutescens* do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de  $1,71 \cdot 10^{-4}$  kg/s; diâmetro de partícula de 1,42 mm; volume de extração de 54,39 cm<sup>3</sup>; condição Q<sub>1</sub>D<sub>3</sub>V<sub>1</sub> A

Tempo (min)	$M_{CO_2}$ (kg)	Experimental $F = 23.10 \text{ g}$		Modelagem I		Modelagem II		Modelagem múltipla completa		Modelagem múltipla sem V <sub>3</sub>	
		Extrato (g)	Rendimento (%)	Extrato (g)	Rendimento (%)	Extrato (g)	Rendimento (%)	Extrato (g)	Rendimento (%)	Extrato (g)	Rendimento (%)
0	0	0	0,000	0	0,000	0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
5	0,05125	0,093	0,403	0,093	0,402	0,090	0,392	0,140	0,606	0,095	0,413
10	0,1025	0,203	0,879	0,186	0,806	0,182	0,786	0,278	1,205	0,192	0,829
15	0,15375	0,292	1,265	0,279	1,210	0,273	1,180	0,400	1,730	0,288	1,245
20	0,205	0,371	1,605	0,373	1,614	0,364	1,575	0,485	2,099	0,384	1,661
30	0,3075	0,503	2,179	0,527	2,283	0,514	2,226	0,544	2,356	0,544	2,356
40	0,41	0,585	2,533	0,601	2,604	0,587	2,543	0,590	2,554	0,623	2,695
60	0,615	0,688	2,979	0,677	2,931	0,671	2,903	0,674	2,918	0,694	3,004
80	0,82	0,761	3,293	0,745	3,225	0,744	3,223	0,749	3,241	0,758	3,282
100	1,025	0,824	3,565	0,806	3,489	0,810	3,507	0,815	3,528	0,816	3,532
120	1,23	0,866	3,751	0,861	3,726	0,869	3,760	0,874	3,782	0,868	3,757
140	1,435	0,909	3,934	0,910	3,938	0,920	3,985	0,926	4,008	0,915	3,959
160	1,64	0,944	4,087	0,953	4,127	0,966	4,184	0,972	4,207	0,956	4,141
180	1,845	0,972	4,209	0,992	4,296	1,007	4,360	1,012	4,383	0,994	4,303

Tabela 8.27 – Dados experimentais e modelados da repetição B da curva de SFE de *Capsicum frutescens* do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de  $1,70 \cdot 10^{-4}$  kg/s; diâmetro de partícula de 1,42 mm; volume de extração de 54,39 cm<sup>3</sup>; condição Q<sub>1</sub>D<sub>3</sub>V<sub>1</sub> B

Tempo (min)	$M_{CO_2}$ (kg)	Experimental		Modelagem I		Modelagem II		Modelagem múltipla completa		Modelagem múltipla sem V <sub>3</sub>	
		$F = 23.10 \text{ g}$		Extrato	Rendimento	Extrato	Rendimento	Extrato	Rendimento	Extrato	Rendimento
		(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)
0	0,000	0	0,000	0	0,000	0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
5	0,051	0,085	0,368	0,088	0,379	0,090	0,391	0,139	0,603	0,095	0,412
10	0,102	0,180	0,778	0,176	0,761	0,181	0,784	0,277	1,200	0,191	0,827
15	0,153	0,269	1,166	0,264	1,143	0,272	1,178	0,398	1,723	0,287	1,242
20	0,204	0,355	1,538	0,352	1,525	0,363	1,571	0,483	2,093	0,383	1,657
30	0,305	0,490	2,123	0,501	2,170	0,514	2,224	0,543	2,353	0,543	2,352
40	0,407	0,572	2,477	0,578	2,500	0,588	2,544	0,589	2,551	0,622	2,695
60	0,611	0,677	2,933	0,667	2,888	0,671	2,903	0,673	2,915	0,694	3,003
80	0,814	0,755	3,267	0,746	3,231	0,745	3,223	0,748	3,239	0,758	3,281
100	1,018	0,815	3,530	0,816	3,534	0,810	3,508	0,814	3,526	0,816	3,532
120	1,222	0,867	3,755	0,878	3,801	0,869	3,761	0,873	3,780	0,868	3,757
140	1,425	0,938	4,058	0,932	4,036	0,920	3,985	0,925	4,006	0,914	3,959
160	1,629	0,978	4,233	0,980	4,242	0,966	4,184	0,971	4,205	0,956	4,140
180	1,832	1,018	4,407	1,022	4,423	1,007	4,360	1,012	4,381	0,994	4,303

## 8. APÊNDICE

Tabela 8.28 – Dados experimentais e modelados da repetição A da curva de SFE de *Capsicum frutescens* do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de  $1,75 \cdot 10^{-4}$  kg/s; diâmetro de partícula de 0,95 mm; volume de extração de 289,33 cm<sup>3</sup>; condição Q<sub>1</sub>D<sub>2</sub>V<sub>3</sub> A

Tempo (min)	$M_{CO_2}$ (kg)	Experimental		Modelagem I		Modelagem II		Modelagem múltipla completa	
		$F = 128.17 \text{ g}$		Extrato	Rendimento	Extrato	Rendimento	Extrato	Rendimento
		(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)
0	0	0	0,000	0	0,000	0	0,000	0,000	0,000
5	0,05235	0,118	0,092	0,132	0,103	0,128	0,100	0,109	0,085
10	0,1047	0,260	0,203	0,265	0,207	0,257	0,201	0,219	0,171
15	0,15705	0,384	0,300	0,398	0,311	0,386	0,301	0,329	0,256
20	0,2094	0,534	0,416	0,531	0,414	0,515	0,402	0,438	0,342
30	0,3141	0,810	0,632	0,797	0,622	0,773	0,603	0,658	0,513
40	0,4188	1,094	0,853	1,063	0,830	1,031	0,805	0,877	0,684
60	0,6282	1,569	1,224	1,559	1,216	1,519	1,185	1,316	1,027
80	0,8376	1,992	1,554	1,996	1,557	1,952	1,523	1,755	1,369
100	1,047	2,317	1,808	2,366	1,846	2,325	1,814	2,180	1,701
120	1,2564	2,635	2,056	2,651	2,068	2,627	2,050	2,569	2,005
150	1,5705	3,061	2,388	3,042	2,373	3,035	2,368	3,082	2,405
180	1,8846	3,445	2,688	3,411	2,661	3,420	2,668	3,494	2,726
210	2,1987	3,788	2,955	3,760	2,933	3,782	2,951	3,806	2,969
240	2,5128	4,092	3,193	4,088	3,190	4,123	3,217	4,101	3,199
270	2,8269	4,359	3,401	4,398	3,431	4,444	3,467	4,380	3,417

Tabela 8.29 – Dados experimentais e modelados da repetição B da curva de SFE de *Capsicum frutescens* do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de  $1,77 \cdot 10^{-4}$  kg/s; diâmetro de partícula de 0,95 mm; volume de extração de 289,33 cm<sup>3</sup>; condição Q<sub>1</sub>D<sub>2</sub>V<sub>3</sub> B

Tempo (min)	$M_{CO_2}$ (kg)	Experimental		Modelagem I		Modelagem II		Modelagem múltipla completa	
		$F = 128.16 \text{ g}$		Extrato	Rendimento	Extrato	Rendimento	Extrato	Rendimento
		(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)
0	0	0	0,000	0	0,000	0	0,000	0,000	0,000
5	5,31	0,095	0,074	0,127	0,099	0,129	0,101	0,110	0,086
10	10,62	0,217	0,169	0,254	0,198	0,259	0,202	0,220	0,172
15	15,93	0,350	0,273	0,382	0,298	0,389	0,303	0,330	0,258
20	21,24	0,474	0,370	0,509	0,398	0,519	0,405	0,441	0,344
30	31,86	0,796	0,621	0,765	0,597	0,779	0,608	0,661	0,516
40	42,48	1,085	0,846	1,020	0,796	1,038	0,810	0,882	0,688
60	63,72	1,516	1,183	1,503	1,172	1,529	1,193	1,323	1,032
80	84,96	1,902	1,484	1,932	1,508	1,963	1,531	1,765	1,377
100	106,2	2,265	1,767	2,306	1,799	2,335	1,822	2,191	1,710
120	127,44	2,598	2,027	2,613	2,039	2,635	2,056	2,582	2,015
150	159,3	3,093	2,413	3,037	2,369	3,043	2,374	3,095	2,415
180	191,16	3,480	2,716	3,436	2,681	3,428	2,675	3,501	2,732
210	223,02	3,809	2,972	3,812	2,974	3,791	2,958	3,813	2,975
240	254,88	4,136	3,228	4,164	3,249	4,132	3,224	4,108	3,206
270	286,74	4,482	3,497	4,495	3,507	4,453	3,475	4,388	3,424

## 8. APÊNDICE

Tabela 8.30 – Dados experimentais e modelados da repetição A da curva de SFE de *Capsicum frutescens* do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de  $1,76 \cdot 10^{-4}$  kg/s; diâmetro de partícula de 0,44 mm; volume de extração de 289,33 cm<sup>3</sup>; condição Q<sub>1</sub>D<sub>1</sub>V<sub>3</sub> A

Tempo (min)	$M_{CO_2}$ (kg)	Experimental		Modelagem I		Modelagem II		Modelagem múltipla completa	
		$F = 127.43 \text{ g}$		Extrato	Rendimento	Extrato	Rendimento	Extrato	Rendimento
		(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)
0	0,000	0	0,000	0	0,000	0	0,000	0,000	0,000
5	0,053	0,137	0,107	0,163	0,128	0,122	0,096	0,167	0,131
10	0,105	0,306	0,240	0,328	0,257	0,245	0,192	0,334	0,262
15	0,158	0,480	0,377	0,492	0,386	0,368	0,289	0,501	0,393
20	0,211	0,655	0,514	0,657	0,515	0,491	0,385	0,668	0,524
30	0,316	1,020	0,801	0,981	0,770	0,736	0,578	1,002	0,786
40	0,422	1,365	1,071	1,299	1,020	0,982	0,770	1,336	1,048
60	0,632	1,911	1,500	1,912	1,500	1,473	1,156	2,003	1,572
80	0,843	2,429	1,907	2,470	1,938	1,964	1,541	2,671	2,096
100	1,054	2,918	2,290	2,941	2,308	2,455	1,926	3,339	2,620
120	1,265	3,334	2,616	3,323	2,607	2,946	2,312	4,006	3,143
150	1,581	3,913	3,071	3,879	3,044	3,682	2,889	5,007	3,929
180	1,897	4,431	3,477	4,415	3,465	4,419	3,467	6,010	4,717
210	2,213	4,919	3,860	4,933	3,871	5,125	4,022	7,022	5,510
240	2,530	5,442	4,271	5,431	4,262	5,792	4,545	8,024	6,297
270	2,846	5,908	4,637	5,910	4,638	6,384	5,010	9,013	7,073

Tabela 8.31 – Dados experimentais e modelados da repetição B da curva de SFE de *Capsicum frutescens* do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de  $1,77 \cdot 10^{-4}$  kg/s; diâmetro de partícula de 0,44 mm; volume de extração de 289,33 cm<sup>3</sup>; condição Q<sub>1</sub>D<sub>1</sub>V<sub>3</sub> B

Tempo (min)	$M_{CO_2}$ (kg)	Experimental		Modelagem I		Modelagem II		Modelagem múltipla completa	
		$F = 127.44 \text{ g}$		Extrato	Rendimento	Extrato	Rendimento	Extrato	Rendimento
		(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)
0	0,000	0	0,000	0	0,000	0	0,000	0,000	0,000
5	0,053	0,110	0,087	0,157	0,123	0,123	0,096	0,168	0,132
10	0,106	0,271	0,213	0,316	0,248	0,246	0,193	0,336	0,263
15	0,159	0,444	0,348	0,474	0,372	0,369	0,289	0,504	0,395
20	0,212	0,613	0,481	0,632	0,496	0,492	0,386	0,671	0,527
30	0,318	0,960	0,753	0,949	0,744	0,738	0,579	1,007	0,790
40	0,424	1,307	1,025	1,257	0,986	0,984	0,772	1,343	1,054
60	0,636	1,830	1,436	1,852	1,453	1,476	1,158	2,014	1,581
80	0,848	2,414	1,894	2,406	1,888	1,968	1,545	2,686	2,107
100	1,060	2,897	2,274	2,906	2,280	2,461	1,931	3,357	2,634
120	1,272	3,329	2,612	3,344	2,624	2,953	2,317	4,028	3,160
150	1,590	3,913	3,071	3,889	3,051	3,691	2,896	5,035	3,951
180	1,908	4,433	3,479	4,414	3,464	4,429	3,476	6,043	4,742
210	2,226	4,908	3,851	4,921	3,861	5,138	4,032	7,060	5,540
240	2,544	5,386	4,226	5,409	4,244	5,806	4,556	8,066	6,329
270	2,862	5,882	4,616	5,878	4,612	6,398	5,020	9,062	7,111

## 8. APÊNDICE

Tabela 8.32 – Dados experimentais e modelados da repetição A da curva de SFE de *Capsicum frutescens* do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de  $4,01 \cdot 10^{-4}$  kg/s; diâmetro de partícula de 0,44 mm; volume de extração de 93,09 cm<sup>3</sup>; condição Q<sub>3</sub>D<sub>1</sub>V<sub>2</sub> A

Tempo (min)	$M_{CO_2}$ (kg)	Experimental		Modelagem I		Modelagem II		Modelagem múltipla completa		Modelagem múltipla sem V <sub>3</sub>			
		$F = 41.02 \text{ g}$		Extrato	Rendimento	Extrato	Rendimento	Extrato	Rendimento	Extrato	Rendimento	Extrato	Rendimento
		(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)
0	0,000	0	0,000	0	0,000	0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
5	0,120	0,426	1,038	0,378	0,922	0,378	0,922	0,361	0,879	0,378	0,923	0,378	0,923
10	0,241	0,877	2,137	0,759	1,851	0,759	1,851	0,884	2,155	0,760	1,852	0,760	1,852
15	0,361	1,311	3,196	1,140	2,778	1,139	2,778	1,326	3,234	1,141	2,781	1,141	2,781
20	0,481	1,728	4,213	1,519	3,704	1,519	3,703	2,002	4,881	1,522	3,710	1,522	3,710
30	0,722	2,380	5,803	2,268	5,529	2,265	5,523	2,638	6,430	2,281	5,560	2,281	5,560
40	0,963	2,889	7,043	2,951	7,193	2,941	7,169	3,055	7,449	3,091	7,534	3,091	7,534
50	1,204	3,200	7,801	3,278	7,990	3,244	7,908	3,409	8,310	3,200	7,801	3,200	7,801
60	1,444	3,362	8,195	3,338	8,137	3,308	8,064	3,701	9,023	3,274	7,981	3,274	7,981
80	1,926	3,496	8,523	3,451	8,413	3,428	8,358	4,127	10,062	3,412	8,318	3,412	8,318
100	2,407	3,581	8,729	3,556	8,669	3,539	8,628	4,391	10,706	3,538	8,624	3,538	8,624
120	2,888	3,671	8,948	3,652	8,904	3,641	8,876	4,548	11,088	3,652	8,902	3,652	8,902
140	3,370	3,760	9,167	3,741	9,120	3,734	9,103	4,639	11,308	3,756	9,156	3,756	9,156
160	3,851	3,805	9,277	3,823	9,320	3,820	9,312	4,690	11,434	3,850	9,385	3,850	9,385
180	4,333	3,852	9,390	3,898	9,504	3,899	9,504	4,719	11,504	3,935	9,594	3,935	9,594

Tabela 8.33 – Dados experimentais e modelados da repetição B da curva de SFE de *Capsicum frutescens* do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de  $4,01 \cdot 10^{-4}$  kg/s; diâmetro de partícula de 0,44 mm; volume de extração de 93,09 cm<sup>3</sup>; condição Q<sub>3</sub>D<sub>1</sub>V<sub>2</sub> B

Tempo (min)	$M_{CO_2}$ (kg)	Experimental		Modelagem I		Modelagem II		Modelagem múltipla completa		Modelagem múltipla sem V <sub>3</sub>	
		$F = 41.02 \text{ g}$		Extrato	Rendimento	Extrato	Rendimento	Extrato	Rendimento	Extrato	Rendimento
		(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)
0	0,000	0	0,000	0	0,000	0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
5	0,120	0,397	0,967	0,366	0,893	0,366	0,893	0,346	0,843	0,367	0,893
10	0,241	0,803	1,958	0,734	1,791	0,735	1,791	0,937	2,284	0,735	1,792
15	0,361	1,239	3,020	1,102	2,687	1,103	2,688	1,226	2,988	1,103	2,690
20	0,481	1,655	4,035	1,469	3,581	1,470	3,584	1,882	4,589	1,472	3,589
30	0,722	2,269	5,532	2,191	5,341	2,197	5,356	2,585	6,302	2,203	5,372
40	0,963	2,797	6,820	2,848	6,943	2,870	6,997	3,007	7,329	2,997	7,307
50	1,204	3,123	7,613	3,187	7,770	3,230	7,874	3,365	8,204	3,192	7,782
60	1,444	3,303	8,053	3,259	7,944	3,294	8,031	3,664	8,932	3,267	7,963
80	1,926	3,444	8,396	3,392	8,269	3,416	8,327	4,102	10,001	3,405	8,301
100	2,407	3,537	8,622	3,514	8,566	3,527	8,599	4,376	10,668	3,531	8,608
120	2,888	3,625	8,838	3,625	8,837	3,630	8,849	4,539	11,066	3,646	8,888
140	3,370	3,684	8,980	3,727	9,085	3,724	9,079	4,634	11,296	3,750	9,142

## 8. APÊNDICE

Tabela 8.34 – Dados experimentais e modelados da repetição A da curva de SFE de *Capsicum frutescens* do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de  $3,98 \cdot 10^{-4}$  kg/s; diâmetro de partícula de 0,95 mm; volume de extração de 93,09 cm<sup>3</sup>; condição Q<sub>3</sub>D<sub>2</sub>V<sub>2</sub> A

Tempo (min)	$M_{CO_2}$ (kg)	Experimental $F = 42.42$ g		Modelagem I		Modelagem II		Modelagem múltipla completa		Modelagem múltipla sem V <sub>3</sub>	
		Extrato (g)	Rendimento (%)	Extrato (g)	Rendimento (%)	Extrato (g)	Rendimento (%)	Extrato (g)	Rendimento (%)	Extrato (g)	Rendimento (%)
0	0,000	0	0,000	0	0,000	0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
5	0,119	0,366	0,862	0,359	0,847	0,357	0,842	0,326	0,768	0,372	0,877
10	0,239	0,725	1,709	0,718	1,692	0,714	1,684	0,645	1,521	0,743	1,753
15	0,358	1,062	2,504	1,057	2,491	1,052	2,480	0,921	2,172	1,102	2,597
20	0,477	1,347	3,175	1,358	3,202	1,353	3,190	1,135	2,676	1,417	3,341
30	0,716	1,639	3,864	1,691	3,986	1,703	4,015	1,372	3,235	1,675	3,949
40	0,954	1,802	4,249	1,802	4,248	1,806	4,257	1,575	3,712	1,782	4,201
50	1,193	1,919	4,524	1,903	4,486	1,899	4,477	1,752	4,131	1,880	4,431
60	1,431	2,022	4,766	1,994	4,702	1,984	4,677	1,907	4,496	1,969	4,641
80	1,908	2,182	5,143	2,153	5,075	2,131	5,023	2,158	5,086	2,124	5,007
100	2,385	2,268	5,346	2,283	5,381	2,251	5,306	2,344	5,526	2,252	5,310
120	2,862	2,368	5,583	2,389	5,631	2,349	5,538	2,482	5,850	2,359	5,560
140	3,339	2,466	5,814	2,475	5,835	2,430	5,728	2,582	6,087	2,446	5,766
160	3,816	2,527	5,957	2,545	6,000	2,495	5,882	2,655	6,259	2,518	5,936
180	4,293	2,617	6,169	2,602	6,135	2,548	6,008	2,708	6,384	2,577	6,075

Tabela 8.35 – Dados experimentais e modelados da repetição B da curva de SFE de *Capsicum frutescens* do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de  $3,93 \cdot 10^{-4}$  kg/s; diâmetro de partícula de 0,95 mm; volume de extração de 93,09 cm<sup>3</sup>; condição Q<sub>3</sub>D<sub>2</sub>V<sub>2</sub> B

Tempo (min)	$M_{CO_2}$ (kg)	Experimental		Modelagem I		Modelagem II		Modelagem múltipla completa		Modelagem múltipla sem V <sub>3</sub>	
		$F = 42.42 \text{ g}$		Extrato	Rendimento	Extrato	Rendimento	Extrato	Rendimento	Extrato	Rendimento
		(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)
0	0,000	0	0,000	0	0,000	0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
5	0,118	0,345	0,813	0,333	0,784	0,354	0,834	0,323	0,762	0,368	0,868
10	0,236	0,702	1,654	0,667	1,573	0,708	1,669	0,641	1,511	0,736	1,735
15	0,354	1,034	2,438	0,993	2,340	1,043	2,459	0,916	2,160	1,091	2,573
20	0,472	1,319	3,108	1,290	3,042	1,344	3,168	1,130	2,664	1,407	3,316
30	0,707	1,643	3,873	1,735	4,091	1,698	4,003	1,369	3,228	1,670	3,937
40	0,943	1,848	4,357	1,862	4,389	1,801	4,246	1,572	3,706	1,777	4,190
50	1,179	1,943	4,580	1,930	4,550	1,895	4,467	1,750	4,124	1,875	4,421
60	1,415	2,020	4,763	1,993	4,699	1,980	4,668	1,904	4,490	1,965	4,632
80	1,886	2,137	5,039	2,108	4,968	2,127	5,015	2,156	5,081	2,121	4,999
100	2,358	2,217	5,226	2,207	5,203	2,248	5,300	2,343	5,522	2,250	5,303
120	2,830	2,292	5,403	2,293	5,406	2,347	5,533	2,480	5,847	2,356	5,555
140	3,301	2,354	5,548	2,368	5,582	2,428	5,723	2,581	6,085	2,444	5,762
160	3,773	2,421	5,706	2,433	5,735	2,494	5,879	2,654	6,258	2,516	5,932
180	4,244	2,477	5,839	2,489	5,867	2,547	6,005	2,708	6,383	2,576	6,072

## 8. APÊNDICE

Tabela 8.36 – Dados experimentais e modelados da repetição A da curva de SFE de *Capsicum frutescens* do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de  $2,85 \cdot 10^{-4}$  kg/s; diâmetro de partícula de 0,44 mm; volume de extração de 93,09 cm<sup>3</sup>; condição Q<sub>2</sub>D<sub>1</sub>V<sub>2</sub> A

Tempo (min)	$M_{CO_2}$ (kg)	Experimental		Modelagem I		Modelagem II		Modelagem múltipla completa		Modelagem múltipla sem V <sub>3</sub>	
		$F = 41.02 \text{ g}$		Extrato	Rendimento	Extrato	Rendimento	Extrato	Rendimento	Extrato	Rendimento
		(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)
0	0,000	0	0,000	0	0,000	0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
5	0,086	0,254	0,619	0,252	0,614	0,252	0,614	0,268	0,654	0,267	0,652
10	0,171	0,536	1,307	0,506	1,234	0,506	1,235	0,539	1,314	0,537	1,309
15	0,257	0,819	1,996	0,761	1,854	0,761	1,855	0,809	1,973	0,807	1,967
20	0,342	1,096	2,671	1,015	2,474	1,015	2,475	1,078	2,629	1,075	2,621
30	0,513	1,608	3,920	1,516	3,696	1,516	3,696	1,598	3,895	1,607	3,919
40	0,684	1,980	4,827	1,994	4,862	1,995	4,863	1,995	4,864	2,127	5,186
60	1,027	2,732	6,660	2,813	6,857	2,814	6,861	2,391	5,830	2,998	7,309
80	1,369	3,186	7,766	3,224	7,859	3,235	7,888	2,739	6,677	3,194	7,786
100	1,711	3,311	8,073	3,300	8,045	3,319	8,092	3,041	7,414	3,289	8,017
120	2,053	3,414	8,323	3,373	8,222	3,399	8,286	3,303	8,052	3,378	8,235
140	2,395	3,475	8,472	3,442	8,391	3,474	8,470	3,528	8,600	3,462	8,440
160	2,738	3,522	8,585	3,508	8,551	3,545	8,643	3,721	9,070	3,541	8,633
180	3,080	3,591	8,754	3,570	8,703	3,613	8,807	3,885	9,471	3,616	8,815
210	3,593	3,655	8,910	3,658	8,918	3,707	9,037	4,086	9,961	3,719	9,067
240	4,106	3,700	9,020	3,740	9,117	3,793	9,248	4,242	10,342	3,814	9,297

Tabela 8.37 – Dados experimentais e modelados da repetição B da curva de SFE de *Capsicum frutescens* do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de  $2,84 \cdot 10^{-4}$  kg/s; diâmetro de partícula de 0,44 mm; volume de extração de 93,09 cm<sup>3</sup>; condição Q<sub>2</sub>D<sub>1</sub>V<sub>2</sub> B

Tempo (min)	$M_{CO_2}$ (kg)	Experimental		Modelagem I		Modelagem II		Modelagem múltipla completa		Modelagem múltipla sem V <sub>3</sub>	
		$F = 41.01 \text{ g}$		Extrato	Rendimento	Extrato	Rendimento	Extrato	Rendimento	Extrato	Rendimento
		(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)
0	0,000	0	0,000	0	0,000	0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
5	0,085	0,245	0,597	0,251	0,613	0,252	0,613	0,268	0,653	0,267	0,650
10	0,170	0,535	1,304	0,505	1,231	0,505	1,232	0,537	1,310	0,535	1,305
15	0,256	0,809	1,972	0,759	1,850	0,759	1,850	0,806	1,966	0,804	1,961
20	0,341	1,077	2,626	1,012	2,468	1,012	2,469	1,075	2,620	1,071	2,613
30	0,511	1,569	3,827	1,512	3,686	1,512	3,687	1,592	3,882	1,602	3,906
40	0,682	2,004	4,886	1,989	4,851	1,990	4,852	1,989	4,850	2,121	5,171
60	1,022	2,732	6,663	2,810	6,851	2,809	6,849	2,385	5,817	2,992	7,296
80	1,363	3,209	7,825	3,246	7,915	3,236	7,891	2,733	6,665	3,194	7,789
100	1,704	3,366	8,208	3,337	8,137	3,320	8,096	3,036	7,404	3,289	8,021
120	2,045	3,458	8,432	3,423	8,347	3,400	8,290	3,298	8,043	3,379	8,239
140	2,386	3,539	8,630	3,504	8,544	3,475	8,473	3,524	8,593	3,463	8,444
160	2,726	3,588	8,749	3,580	8,730	3,546	8,647	3,717	9,064	3,542	8,637
180	3,067	3,659	8,921	3,652	8,904	3,613	8,811	3,882	9,466	3,616	8,818
200	3,408	3,697	9,016	3,719	9,069	3,677	8,966	4,022	9,807	3,686	8,989
220	3,749	3,753	9,150	3,782	9,223	3,737	9,112	4,140	10,096	3,752	9,149

## 8. APÊNDICE

Tabela 8.38 – Dados experimentais e modelados da repetição A da curva de SFE de *Capsicum frutescens* do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de  $4,17 \cdot 10^{-4}$  kg/s; diâmetro de partícula de 0,44 mm; volume de extração de 289,33 cm<sup>3</sup>; condição Q<sub>3</sub>D<sub>1</sub>V<sub>3</sub> A

Tempo (min)	$M_{CO_2}$ (kg)	Experimental		Modelagem I		Modelagem II		Modelagem múltipla completa			
		$F = 127.42 \text{ g}$		Extrato (g)	Rendimento (%)	Extrato (g)	Rendimento (%)	Extrato (g)	Rendimento (%)	Extrato (g)	Rendimento (%)
		Extrato (g)	Rendimento (%)								
0	0,000	0	0,000	0	0,000	0	0,000	0,000	0,000		
5	0,125	0,342	0,268	0,803	0,630	0,392	0,308	0,342	0,268		
10	0,250	0,856	0,672	0,851	0,667	0,788	0,618	0,685	0,538		
15	0,375	1,363	1,070	1,420	1,114	1,183	0,928	1,028	0,807		
20	0,500	1,873	1,470	2,141	1,680	1,578	1,238	1,372	1,077		
25	0,625	2,403	1,886	2,438	1,913	1,973	1,548	1,715	1,346		
30	0,750	2,913	2,286	2,764	2,169	2,367	1,858	2,059	1,616		
35	0,875	3,406	2,673	3,387	2,658	2,761	2,167	2,402	1,885		
40	1,000	3,816	2,994	4,014	3,150	3,155	2,476	2,746	2,155		
45	1,125	4,207	3,301	4,031	3,163	3,549	2,785	3,088	2,423		
50	1,250	4,717	3,702	4,423	3,471	3,941	3,093	3,428	2,691		
55	1,374	5,109	4,009	5,071	3,980	4,332	3,399	3,768	2,957		
60	1,499	5,487	4,306	5,604	4,398	4,722	3,705	4,105	3,222		
70	1,749	6,123	4,805	6,145	4,823	5,501	4,318	4,772	3,745		
80	1,999	6,716	5,271	6,666	5,232	6,256	4,910	5,428	4,260		
90	2,249	7,285	5,717	7,167	5,625	7,007	5,499	6,072	4,765		
100	2,499	7,859	6,168	7,647	6,001	7,720	6,059	6,700	5,258		
110	2,749	8,349	6,553	8,106	6,362	8,366	6,565	7,313	5,739		
120	2,999	8,802	6,908	8,545	6,706	9,009	7,070	7,906	6,205		
140	3,499	9,639	7,565	9,359	7,345	9,654	7,577	9,027	7,085		
160	3,998	10,251	8,045	10,090	7,919	10,131	7,951	10,041	7,880		
180	4,498	10,687	8,387	10,741	8,430	10,568	8,294	10,926	8,575		
200	4,998	11,027	8,654	11,317	8,882	10,969	8,609	11,683	9,169		
220	5,498	11,416	8,959	11,822	9,278	11,335	8,896	12,316	9,666		

Tabela 8.39 – Dados experimentais e modelados da repetição B da curva de SFE de *Capsicum frutescens* do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de  $4,17 \cdot 10^{-4}$  kg/s; diâmetro de partícula de 0,44 mm; volume de extração de 289,33 cm<sup>3</sup>; condição Q<sub>3</sub>D<sub>1</sub>V<sub>3</sub> B

Tempo (min)	$M_{CO_2}$ (kg)	Experimental		Modelagem I		Modelagem II		Modelagem múltipla completa			
		$F = 127.42 \text{ g}$		Extrato (g)	Rendimento (%)	Extrato (g)	Rendimento (%)	Extrato (g)	Rendimento (%)	Extrato (g)	Rendimento (%)
		Extrato (g)	Rendimento (%)								
0	0,000	0	0,000	0	0,000	0	0,000	0,000	0,000		
5	0,125	0,445	0,349	0,703	0,552	0,392	0,308	0,342	0,268		
10	0,250	1,003	0,787	0,955	0,749	0,787	0,618	0,685	0,538		
15	0,375	1,556	1,221	1,580	1,240	1,182	0,928	1,028	0,807		
20	0,500	2,017	1,583	1,780	1,397	1,577	1,238	1,372	1,076		
25	0,625	2,462	1,932	2,444	1,918	1,972	1,548	1,715	1,346		
30	0,750	2,934	2,303	3,114	2,444	2,366	1,857	2,058	1,615		
35	0,875	3,416	2,681	3,327	2,611	2,760	2,166	2,402	1,885		
40	1,000	3,888	3,052	3,891	3,054	3,154	2,475	2,745	2,154		
45	1,125	4,287	3,364	4,441	3,485	3,548	2,785	3,087	2,423		
50	1,250	4,643	3,644	4,737	3,718	3,940	3,092	3,428	2,690		
55	1,374	4,985	3,912	5,029	3,947	4,330	3,398	3,767	2,956		
60	1,499	5,372	4,216	5,316	4,172	4,720	3,704	4,104	3,221		
70	1,749	5,934	4,657	5,876	4,611	5,500	4,316	4,771	3,744		
80	1,999	6,488	5,092	6,415	5,035	6,254	4,908	5,427	4,259		
90	2,249	6,942	5,448	6,935	5,442	7,005	5,497	6,071	4,764		
100	2,499	7,423	5,826	7,433	5,834	7,718	6,057	6,698	5,257		
110	2,749	7,938	6,230	7,910	6,208	8,364	6,564	7,312	5,738		
120	2,999	8,559	6,717	8,366	6,566	9,007	7,068	7,905	6,204		
140	3,499	9,454	7,420	9,213	7,231	9,652	7,575	9,026	7,084		
160	3,998	10,058	7,893	9,975	7,828	10,129	7,949	10,040	7,879		
180	4,498	10,600	8,319	10,653	8,361	10,566	8,293	10,925	8,574		
200	4,998	10,957	8,599	11,252	8,831	10,967	8,607	11,682	9,168		
220	5,498	11,317	8,882	11,776	9,242	11,334	8,895	12,315	9,665		

## 8. APÊNDICE

Tabela 8.40 – Dados experimentais e modelados da repetição A da curva de SFE de *Capsicum frutescens* do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de  $3,97 \cdot 10^{-4}$  kg/s; diâmetro de partícula de 1,42 mm; volume de extração de 93,09 cm<sup>3</sup>; condição Q<sub>3</sub>D<sub>3</sub>V<sub>2</sub> A

Tempo (min)	$M_{CO_2}$ (kg)	Experimental		Modelagem I		Modelagem II		Modelagem múltipla completa		Modelagem múltipla sem V <sub>3</sub>			
		$F = 40.24 \text{ g}$		Extrato	Rendimento	Extrato	Rendimento	Extrato	Rendimento	Extrato	Rendimento	Extrato	Rendimento
		(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)
0	0,000	0	0,000	0	0,000	0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
5	0,119	0,233	0,578	0,246	0,611	0,263	0,654	0,330	0,820	0,291	0,723	0,291	0,723
10	0,238	0,513	1,275	0,493	1,226	0,528	1,312	0,640	1,590	0,584	1,450	0,584	1,450
15	0,357	0,774	1,923	0,741	1,841	0,788	1,957	0,873	2,171	0,844	2,096	0,844	2,096
20	0,477	0,985	2,447	0,975	2,422	1,009	2,508	0,990	2,459	1,042	2,590	1,042	2,590
30	0,715	1,203	2,989	1,298	3,227	1,260	3,132	1,159	2,881	1,222	3,036	1,222	3,036
40	0,953	1,391	3,456	1,416	3,519	1,379	3,427	1,309	3,252	1,351	3,358	1,351	3,358
50	1,192	1,566	3,891	1,505	3,740	1,484	3,689	1,439	3,577	1,466	3,643	1,466	3,643
60	1,430	1,640	4,074	1,585	3,940	1,578	3,922	1,554	3,861	1,567	3,895	1,567	3,895
80	1,906	1,751	4,350	1,723	4,281	1,736	4,313	1,740	4,325	1,736	4,314	1,736	4,314
100	2,383	1,833	4,555	1,834	4,557	1,859	4,620	1,881	4,674	1,866	4,637	1,866	4,637
120	2,860	1,903	4,729	1,924	4,780	1,955	4,859	1,986	4,936	1,966	4,886	1,966	4,886
140	3,336	1,966	4,887	1,996	4,960	2,030	5,046	2,065	5,131	2,043	5,076	2,043	5,076
160	3,813	2,028	5,039	2,054	5,104	2,089	5,190	2,123	5,275	2,101	5,222	2,101	5,222

Tabela 8.41 – Dados experimentais e modelados da repetição B da curva de SFE de *Capsicum frutescens* do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de  $3,89 \cdot 10^{-4}$  kg/s; diâmetro de partícula de 1,42 mm; volume de extração de 93,09 cm<sup>3</sup>; condição Q<sub>3</sub>D<sub>3</sub>V<sub>2</sub> B

Tempo (min)	$M_{CO_2}$ (kg)	Experimental		Modelagem I		Modelagem II		Modelagem múltipla completa		Modelagem múltipla sem V <sub>3</sub>	
		$F = 40.25 \text{ g}$		Extrato	Rendimento	Extrato	Rendimento	Extrato	Rendimento	Extrato	Rendimento
		(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)
0	0,000	0	0,000	0	0,000	0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
5	0,117	0,285	0,709	0,272	0,676	0,261	0,648	0,326	0,809	0,288	0,715
10	0,233	0,564	1,400	0,546	1,357	0,523	1,300	0,632	1,570	0,577	1,435
15	0,350	0,815	2,026	0,806	2,003	0,781	1,939	0,867	2,155	0,836	2,076
20	0,467	0,982	2,439	1,013	2,517	1,001	2,488	0,988	2,454	1,036	2,575
30	0,700	1,234	3,067	1,232	3,060	1,258	3,126	1,157	2,875	1,220	3,030
40	0,933	1,371	3,406	1,362	3,384	1,377	3,420	1,307	3,246	1,349	3,352
50	1,167	1,488	3,696	1,478	3,672	1,482	3,683	1,438	3,572	1,464	3,638
60	1,400	1,574	3,910	1,580	3,925	1,576	3,917	1,552	3,856	1,566	3,890
80	1,866	1,751	4,350	1,748	4,343	1,734	4,308	1,739	4,320	1,734	4,309
100	2,333	1,871	4,650	1,878	4,665	1,858	4,615	1,880	4,670	1,865	4,633
120	2,800	1,959	4,868	1,977	4,911	1,954	4,855	1,985	4,932	1,965	4,882
140	3,266	2,046	5,083	2,052	5,099	2,030	5,042	2,064	5,128	2,042	5,073
160	3,733	2,135	5,304	2,110	5,241	2,088	5,187	2,122	5,273	2,101	5,219

## 8. APÊNDICE

Tabela 8.42 – Dados experimentais e modelados da repetição A da curva de SFE de *Capsicum frutescens* do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de  $4,05 \cdot 10^{-4}$  kg/s; diâmetro de partícula de 1,42 mm; volume de extração de 289,33 cm<sup>3</sup>; condição Q<sub>3</sub>D<sub>3</sub>V<sub>3</sub> A

Tempo (min)	$M_{CO_2}$ (kg)	Experimental		Modelagem I		Modelagem II		Modelagem múltipla completa	
		$F = 125.02 \text{ g}$		Extrato (g)	Rendimento (%)	Extrato (g)	Rendimento (%)	Extrato (g)	Rendimento (%)
		Extrato (g)	Rendimento (%)						
0	0,000	0	0,000	0	0,000	0	0,000	0,000	0,000
5	0,121	0,369	0,295	0,337	0,270	0,318	0,254	0,353	0,282
10	0,243	0,732	0,585	0,677	0,542	0,638	0,510	0,708	0,566
15	0,364	1,086	0,869	1,017	0,813	0,958	0,766	1,063	0,850
20	0,485	1,431	1,144	1,352	1,082	1,278	1,022	1,406	1,125
25	0,607	1,717	1,374	1,672	1,337	1,591	1,272	1,736	1,389
30	0,728	1,987	1,589	1,968	1,574	1,888	1,510	2,048	1,638
35	0,849	2,226	1,780	2,243	1,794	2,161	1,729	2,324	1,859
40	0,971	2,426	1,940	2,490	1,992	2,418	1,934	2,574	2,059
45	1,092	2,620	2,095	2,688	2,150	2,644	2,115	2,775	2,220
50	1,214	2,767	2,213	2,860	2,288	2,836	2,268	2,909	2,326
55	1,335	2,881	2,305	2,953	2,362	3,004	2,403	3,001	2,400
60	1,456	3,002	2,401	3,043	2,434	3,109	2,486	3,091	2,472
70	1,699	3,253	2,602	3,219	2,575	3,285	2,627	3,266	2,613
80	1,942	3,460	2,767	3,387	2,710	3,454	2,763	3,435	2,747
90	2,184	3,644	2,915	3,550	2,839	3,616	2,892	3,596	2,877
100	2,427	3,801	3,041	3,705	2,964	3,772	3,017	3,751	3,001
110	2,670	3,931	3,144	3,855	3,083	3,921	3,136	3,900	3,120
120	2,912	4,068	3,254	3,998	3,198	4,064	3,251	4,043	3,234
140	3,398	4,316	3,452	4,267	3,413	4,333	3,466	4,311	3,448
160	3,883	4,516	3,612	4,515	3,611	4,579	3,663	4,557	3,645
180	4,369	4,725	3,779	4,742	3,793	4,805	3,843	4,783	3,826
200	4,854	4,874	3,898	4,950	3,960	5,012	4,009	4,989	3,991
220	5,339	4,996	3,996	5,141	4,112	5,201	4,160	5,179	4,142

Tabela 8.43 – Dados experimentais e modelados da repetição B da curva de SFE de *Capsicum frutescens* do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de  $4,08 \cdot 10^{-4}$  kg/s; diâmetro de partícula de 1,42 mm; volume de extração de 289,33 cm<sup>3</sup>; condição Q<sub>3</sub>D<sub>3</sub>V<sub>3</sub> B

Tempo (min)	$M_{CO_2}$ (kg)	Experimental		Modelagem I		Modelagem II		Modelagem múltipla completa	
		$F = 125.03$ g		Extrato (g)	Rendimento (%)	Extrato (g)	Rendimento (%)	Extrato (g)	Rendimento (%)
		Extrato (g)	Rendimento (%)						
0	0,000	0	0,000	0	0,000	0	0,000	0,000	0,000
5	0,122	0,305	0,244	0,303	0,242	0,319	0,255	0,355	0,284
10	0,245	0,664	0,531	0,609	0,487	0,640	0,512	0,712	0,569
15	0,367	1,013	0,810	0,914	0,731	0,962	0,769	1,069	0,855
20	0,489	1,341	1,072	1,219	0,975	1,283	1,026	1,414	1,131
25	0,612	1,658	1,326	1,525	1,220	1,598	1,278	1,745	1,396
30	0,734	1,898	1,518	1,821	1,457	1,896	1,517	2,058	1,646
35	0,856	2,105	1,683	2,103	1,682	2,170	1,735	2,334	1,867
40	0,978	2,308	1,846	2,360	1,888	2,427	1,941	2,582	2,065
45	1,101	2,537	2,029	2,606	2,084	2,653	2,122	2,784	2,227
50	1,223	2,708	2,166	2,816	2,252	2,844	2,274	2,912	2,329
55	1,345	2,885	2,307	3,006	2,404	3,012	2,409	3,004	2,403
60	1,468	3,054	2,442	3,163	2,530	3,112	2,489	3,094	2,475
70	1,712	3,346	2,676	3,370	2,695	3,288	2,630	3,270	2,615
80	1,957	3,575	2,859	3,538	2,829	3,457	2,765	3,438	2,750
90	2,201	3,766	3,012	3,698	2,958	3,620	2,895	3,600	2,879
100	2,446	3,926	3,140	3,852	3,081	3,775	3,019	3,755	3,003
110	2,691	4,055	3,243	4,000	3,199	3,924	3,139	3,903	3,122
120	2,935	4,207	3,365	4,142	3,312	4,068	3,253	4,046	3,236
140	3,424	4,463	3,570	4,407	3,525	4,336	3,468	4,314	3,450
160	3,914	4,683	3,746	4,650	3,719	4,582	3,665	4,560	3,647
180	4,403	4,861	3,888	4,872	3,897	4,808	3,845	4,786	3,828
200	4,892	5,014	4,011	5,075	4,059	5,014	4,011	4,992	3,993
220	5,381	5,152	4,120	5,261	4,208	5,203	4,162	5,181	4,144

## 8. APÊNDICE

Tabela 8.44 – Dados experimentais e modelados da repetição A da curva de SFE de *Capsicum frutescens* do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de  $4,04 \cdot 10^{-4}$  kg/s; diâmetro de partícula de 0,95 mm; volume de extração de 289,33 cm<sup>3</sup>; condição Q<sub>3</sub>D<sub>2</sub>V<sub>3</sub> A

Tempo (min)	$M_{CO_2}$ (kg)	Experimental		Modelagem I		Modelagem II		Modelagem múltipla completa			
		$F = 128,19 \text{ g}$		Extrato (g)	Rendimento (%)	Extrato (g)	Rendimento (%)	Extrato (g)	Rendimento (%)	Extrato (g)	Rendimento (%)
		Extrato (g)	Rendimento (%)								
0	0,000	0	0,000	0	0,000	0	0,000	0,000	0,000		
5	0,121	0,411	0,321	0,381	0,297	0,380	0,297	0,378	0,295		
10	0,243	0,857	0,668	0,765	0,597	0,763	0,595	0,760	0,593		
15	0,364	1,307	1,019	1,148	0,896	1,145	0,893	1,139	0,888		
20	0,485	1,710	1,334	1,530	1,194	1,525	1,189	1,516	1,182		
25	0,607	2,077	1,621	1,910	1,490	1,900	1,482	1,884	1,470		
30	0,728	2,416	1,885	2,285	1,782	2,268	1,769	2,252	1,756		
35	0,849	2,722	2,123	2,654	2,070	2,626	2,048	2,595	2,025		
40	0,970	2,990	2,332	2,999	2,339	2,962	2,311	2,938	2,292		
45	1,092	3,246	2,532	3,322	2,592	3,266	2,547	3,226	2,517		
50	1,213	3,463	2,701	3,583	2,795	3,532	2,756	3,510	2,738		
55	1,334	3,631	2,832	3,724	2,905	3,673	2,865	3,687	2,876		
60	1,456	3,794	2,960	3,861	3,012	3,810	2,972	3,823	2,983		
70	1,698	4,111	3,207	4,126	3,218	4,076	3,179	4,086	3,188		
80	1,941	4,414	3,443	4,378	3,415	4,328	3,376	4,337	3,383		
90	2,183	4,707	3,672	4,618	3,603	4,569	3,564	4,576	3,570		
100	2,426	5,001	3,901	4,846	3,781	4,797	3,742	4,803	3,747		
110	2,669	5,201	4,057	5,063	3,950	5,015	3,912	5,019	3,915		
120	2,911	5,385	4,201	5,269	4,110	5,221	4,073	5,224	4,075		
140	3,396	5,683	4,433	5,649	4,406	5,603	4,371	5,603	4,371		
160	3,882	5,951	4,643	5,989	4,672	5,945	4,638	5,943	4,636		
180	4,367	6,230	4,860	6,293	4,909	6,252	4,877	6,248	4,874		
200	4,852	6,482	5,056	6,565	5,121	6,525	5,090	6,520	5,086		
220	5,337	6,681	5,212	6,806	5,309	6,769	5,280	6,763	5,276		

Tabela 8.45 – Dados experimentais e modelados da repetição B da curva de SFE de *Capsicum frutescens* do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de  $4,09 \cdot 10^{-4}$  kg/s; diâmetro de partícula de 0,95 mm; volume de extração de 289,33 cm<sup>3</sup>; condição Q<sub>3</sub>D<sub>2</sub>V<sub>3</sub> B

Tempo (min)	$M_{CO_2}$ (kg)	Experimental		Modelagem I		Modelagem II		Modelagem múltipla completa	
		$F = 128.18 \text{ g}$		Extrato (g)	Rendimento (%)	Extrato (g)	Rendimento (%)	Extrato (g)	Rendimento (%)
		Extrato (g)	Rendimento (%)						
0	0,000	0	0,000	0	0,000	0	0,000	0,000	0,000
5	0,123	0,351	0,274	0,384	0,300	0,384	0,300	0,382	0,298
10	0,245	0,759	0,592	0,771	0,601	0,772	0,602	0,768	0,599
15	0,368	1,193	0,931	1,156	0,902	1,157	0,903	1,151	0,898
20	0,491	1,595	1,244	1,538	1,200	1,541	1,202	1,531	1,195
25	0,614	1,994	1,555	1,915	1,494	1,919	1,497	1,903	1,485
30	0,736	2,363	1,843	2,282	1,780	2,290	1,787	2,273	1,773
35	0,859	2,664	2,078	2,639	2,059	2,650	2,067	2,618	2,043
40	0,982	2,933	2,288	2,963	2,311	2,984	2,328	2,962	2,311
45	1,104	3,154	2,461	3,263	2,545	3,288	2,565	3,247	2,533
50	1,227	3,358	2,620	3,483	2,717	3,536	2,759	3,531	2,755
55	1,350	3,543	2,764	3,624	2,828	3,677	2,869	3,694	2,882
60	1,472	3,737	2,916	3,762	2,935	3,814	2,976	3,830	2,988
70	1,718	4,036	3,149	4,028	3,143	4,080	3,183	4,094	3,194
80	1,963	4,307	3,360	4,282	3,341	4,333	3,380	4,344	3,389
90	2,209	4,603	3,591	4,524	3,529	4,573	3,568	4,583	3,575
100	2,454	4,850	3,784	4,754	3,708	4,802	3,746	4,810	3,753
110	2,699	5,084	3,966	4,972	3,879	5,020	3,916	5,026	3,921
120	2,945	5,308	4,141	5,179	4,041	5,226	4,077	5,231	4,081
140	3,436	5,630	4,392	5,563	4,340	5,607	4,375	5,609	4,376
160	3,926	5,927	4,624	5,908	4,609	5,950	4,642	5,949	4,641
180	4,417	6,160	4,805	6,216	4,850	6,256	4,880	6,254	4,879
200	4,908	6,443	5,026	6,492	5,065	6,529	5,094	6,525	5,091
220	5,399	6,562	5,119	6,738	5,256	6,772	5,283	6,768	5,280

## 8. APÊNDICE

Tabela 8.46 – Dados experimentais e modelados da repetição A da curva de SFE de *Capsicum frutescens* do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de  $2,75 \cdot 10^{-4}$  kg/s; diâmetro de partícula de 0,95 mm; volume de extração de 93,09 cm<sup>3</sup>; condição Q<sub>2</sub>D<sub>2</sub>V<sub>2</sub> A

Tempo (min)	$M_{CO_2}$ (kg)	Experimental		Modelagem I		Modelagem II		Modelagem múltipla completa		Modelagem múltipla sem V <sub>3</sub>			
		$F = 42.42 \text{ g}$		Extrato	Rendimento	Extrato	Rendimento	Extrato	Rendimento	Extrato	Rendimento	Extrato	Rendimento
		(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)
0	0,000	0	0,000	0	0,000	0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
5	0,083	0,224	0,528	0,223	0,526	0,226	0,532	0,180	0,424	0,245	0,579	0,245	0,579
10	0,165	0,461	1,087	0,448	1,057	0,453	1,069	0,362	0,852	0,493	1,162	0,493	1,162
15	0,248	0,688	1,622	0,673	1,588	0,681	1,605	0,543	1,280	0,736	1,735	0,736	1,735
20	0,330	0,914	2,155	0,897	2,116	0,906	2,136	0,718	1,692	0,968	2,283	0,968	2,283
30	0,496	1,309	3,086	1,296	3,054	1,308	3,084	1,001	2,360	1,371	3,231	1,371	3,231
40	0,661	1,555	3,665	1,606	3,787	1,618	3,815	1,167	2,751	1,577	3,717	1,577	3,717
60	0,991	1,772	4,178	1,780	4,196	1,786	4,211	1,407	3,316	1,685	3,973	1,685	3,973
80	1,322	1,866	4,400	1,852	4,366	1,855	4,373	1,615	3,807	1,785	4,208	1,785	4,208
100	1,652	1,938	4,569	1,920	4,525	1,919	4,525	1,795	4,232	1,876	4,423	1,876	4,423
120	1,982	2,005	4,726	1,983	4,674	1,980	4,667	1,950	4,598	1,960	4,620	1,960	4,620
140	2,313	2,059	4,853	2,041	4,812	2,036	4,800	2,084	4,913	2,037	4,801	2,037	4,801
160	2,643	2,099	4,948	2,096	4,942	2,089	4,924	2,198	5,182	2,107	4,966	2,107	4,966
180	2,974	2,142	5,050	2,147	5,062	2,138	5,041	2,296	5,413	2,171	5,118	2,171	5,118
200	3,304	2,178	5,135	2,195	5,175	2,185	5,150	2,379	5,609	2,230	5,256	2,230	5,256
220	3,634	2,216	5,223	2,240	5,280	2,228	5,252	2,450	5,777	2,283	5,383	2,283	5,383

Tabela 8.47 – Dados experimentais e modelados da repetição B da curva de SFE de *Capsicum frutescens* do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de  $2,74 \cdot 10^{-4}$  kg/s; diâmetro de partícula de 0,95 mm; volume de extração de 93,09 cm<sup>3</sup>; condição Q<sub>2</sub>D<sub>2</sub>V<sub>2</sub> B

Tempo (min)	$M_{CO_2}$ (kg)	Experimental		Modelagem I		Modelagem II		Modelagem múltipla completa		Modelagem múltipla sem V <sub>3</sub>	
		$F = 42.41 \text{ g}$		Extrato	Rendimento	Extrato	Rendimento	Extrato	Rendimento	Extrato	Rendimento
		(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)
0	0,000	0	0,000	0	0,000	0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
5	0,082	0,252	0,594	0,228	0,539	0,225	0,531	0,180	0,424	0,245	0,577
10	0,164	0,495	1,168	0,459	1,082	0,452	1,067	0,361	0,851	0,492	1,159
15	0,246	0,726	1,712	0,689	1,625	0,679	1,602	0,542	1,279	0,734	1,731
20	0,328	0,946	2,231	0,915	2,158	0,904	2,132	0,717	1,690	0,966	2,277
30	0,493	1,310	3,088	1,322	3,117	1,306	3,079	1,000	2,357	1,368	3,225
40	0,657	1,561	3,680	1,631	3,847	1,617	3,812	1,166	2,750	1,576	3,717
60	0,985	1,768	4,168	1,794	4,231	1,786	4,211	1,406	3,316	1,685	3,973
80	1,314	1,877	4,425	1,860	4,386	1,855	4,373	1,614	3,807	1,784	4,208
100	1,642	1,951	4,600	1,922	4,531	1,919	4,525	1,795	4,232	1,876	4,423
120	1,970	2,020	4,764	1,979	4,667	1,979	4,667	1,950	4,598	1,959	4,620
140	2,299	2,060	4,856	2,034	4,795	2,036	4,800	2,083	4,913	2,036	4,801
160	2,627	2,081	4,907	2,085	4,915	2,089	4,925	2,198	5,182	2,106	4,967
180	2,956	2,117	4,993	2,132	5,028	2,138	5,041	2,296	5,413	2,171	5,118
200	3,284	2,151	5,071	2,177	5,134	2,184	5,150	2,379	5,610	2,229	5,257
220	3,612	2,185	5,153	2,219	5,233	2,227	5,252	2,450	5,777	2,283	5,383

## 8. APÊNDICE

Tabela 8.48 – Dados experimentais e modelados da repetição A da curva de SFE de *Capsicum frutescens* do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de  $2,98.10^{-4}$  kg/s; diâmetro de partícula de 0,44 mm; volume de extração de 289,33 cm<sup>3</sup>; condição Q<sub>2</sub>D<sub>1</sub>V<sub>3</sub> A

Tempo (min)	$M_{CO_2}$ (kg)	Experimental		Modelagem I		Modelagem II		Modelagem múltipla completa	
		$F = 127.42 \text{ g}$		Extrato	Rendimento	Extrato	Rendimento	Extrato	Rendimento
		(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)
0	0,000	0	0,000	0	0,000	0	0,000	0,000	0,000
5	0,089	0,248	0,195	0,477	0,374	0,274	0,215	0,281	0,220
10	0,179	0,606	0,475	0,593	0,465	0,551	0,432	0,563	0,442
15	0,268	0,954	0,749	0,947	0,743	0,828	0,649	0,846	0,664
20	0,357	1,289	1,012	1,329	1,043	1,104	0,866	1,129	0,886
30	0,536	1,953	1,533	1,918	1,505	1,657	1,300	1,694	1,329
40	0,714	2,591	2,033	2,541	1,994	2,210	1,735	2,259	1,773
50	0,893	3,134	2,459	3,088	2,424	2,763	2,169	2,824	2,216
60	1,071	3,633	2,851	3,763	2,954	3,305	2,594	3,389	2,660
80	1,428	4,584	3,598	4,610	3,618	4,385	3,442	4,519	3,547
100	1,785	5,513	4,327	5,421	4,254	5,416	4,251	5,655	4,438
120	2,142	6,259	4,912	6,192	4,860	6,399	5,022	6,736	5,287
140	2,499	6,934	5,442	6,924	5,434	7,325	5,749	7,303	5,731
160	2,856	7,591	5,957	7,614	5,975	8,072	6,335	7,838	6,152
180	3,213	8,253	6,477	8,262	6,484	8,721	6,845	8,344	6,548
200	3,570	8,831	6,930	8,867	6,959	8,994	7,058	8,820	6,922
220	3,927	9,286	7,288	9,430	7,401	9,255	7,263	9,268	7,273
240	4,284	9,669	7,588	9,952	7,810	9,506	7,460	9,687	7,603

Tabela 8.49 – Dados experimentais e modelados da repetição B da curva de SFE de *Capsicum frutescens* do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de  $2,90 \cdot 10^{-4}$  kg/s; diâmetro de partícula de 0,44 mm; volume de extração de 289,33 cm<sup>3</sup>; condição Q<sub>2</sub>D<sub>1</sub>V<sub>3</sub> B

Tempo (min)	$M_{CO_2}$ (kg)	Experimental		Modelagem I		Modelagem II		Modelagem múltipla completa	
		$F = 127.42 \text{ g}$		Extrato	Rendimento	Extrato	Rendimento	Extrato	Rendimento
		(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)
0	0,000	0	0,000	0	0,000	0	0,000	0,000	0,000
5	0,087	0,281	0,221	0,668	0,524	0,268	0,211	0,274	0,215
10	0,174	0,683	0,536	0,707	0,555	0,539	0,423	0,549	0,431
15	0,261	1,064	0,835	1,044	0,820	0,809	0,635	0,824	0,647
20	0,348	1,431	1,123	1,365	1,071	1,079	0,847	1,100	0,863
30	0,522	2,085	1,637	2,230	1,750	1,620	1,271	1,651	1,295
40	0,696	2,700	2,119	2,663	2,090	2,161	1,696	2,201	1,728
50	0,870	3,282	2,575	3,240	2,543	2,701	2,120	2,752	2,160
60	1,043	3,808	2,989	3,631	2,849	3,232	2,536	3,303	2,592
80	1,391	4,761	3,737	4,934	3,872	4,291	3,368	4,403	3,456
100	1,739	5,733	4,499	5,704	4,476	5,306	4,164	5,516	4,329
120	2,087	6,493	5,096	6,436	5,051	6,282	4,930	6,642	5,213
140	2,435	7,251	5,690	7,131	5,596	7,198	5,649	7,253	5,693
160	2,782	7,987	6,268	7,786	6,111	7,968	6,253	7,789	6,113
180	3,130	8,586	6,738	8,402	6,594	8,676	6,809	8,294	6,509
200	3,478	8,990	7,055	8,978	7,046	8,970	7,039	8,771	6,884
220	3,826	9,358	7,344	9,515	7,467	9,231	7,245	9,219	7,236
240	4,174	9,694	7,608	10,012	7,858	9,482	7,442	9,640	7,566

## 8. APÊNDICE

Tabela 8.50 – Dados experimentais e modelados da repetição A da curva de SFE de *Capsicum frutescens* do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de  $2,90 \cdot 10^{-4}$  kg/s; diâmetro de partícula de 0,95 mm; volume de extração de 289,33 cm<sup>3</sup>; condição Q<sub>2</sub>D<sub>2</sub>V<sub>3</sub> A

Tempo (min)	$M_{CO_2}$ (kg)	Experimental		Modelagem I		Modelagem II		Modelagem múltipla completa	
		$F = 128.18 \text{ g}$		Extrato	Rendimento	Extrato	Rendimento	Extrato	Rendimento
		(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)
0	0,000	0	0,000	0	0,000	0	0,000	0,000	0,000
5	0,088	0,212	0,165	0,252	0,197	0,241	0,188	0,274	0,213
10	0,175	0,499	0,390	0,506	0,395	0,485	0,378	0,549	0,429
15	0,263	0,808	0,630	0,760	0,593	0,728	0,568	0,825	0,644
20	0,350	1,097	0,856	1,015	0,792	0,971	0,758	1,101	0,859
30	0,525	1,562	1,219	1,511	1,179	1,454	1,134	1,652	1,289
40	0,700	2,019	1,575	1,982	1,546	1,911	1,491	2,200	1,717
50	0,876	2,373	1,852	2,420	1,888	2,334	1,821	2,740	2,138
60	1,051	2,743	2,140	2,818	2,199	2,709	2,113	3,243	2,530
80	1,401	3,313	2,585	3,379	2,636	3,293	2,569	3,621	2,825
100	1,751	3,768	2,939	3,745	2,922	3,656	2,852	3,899	3,042
120	2,101	4,131	3,223	4,089	3,190	3,996	3,118	4,163	3,248
140	2,451	4,458	3,478	4,412	3,442	4,317	3,368	4,414	3,443
160	2,802	4,782	3,731	4,714	3,678	4,617	3,602	4,652	3,629
180	3,152	5,045	3,936	4,997	3,898	4,899	3,822	4,877	3,805
200	3,502	5,276	4,116	5,261	4,105	5,163	4,028	5,091	3,971
220	3,852	5,466	4,264	5,508	4,297	5,410	4,221	5,293	4,129
240	4,202	5,662	4,417	5,738	4,477	5,641	4,401	5,484	4,279

Tabela 8.51 – Dados experimentais e modelados da repetição B da curva de SFE de *Capsicum frutescens* do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de  $2,92 \cdot 10^{-4}$  kg/s; diâmetro de partícula de 0,95 mm; volume de extração de 289,33 cm<sup>3</sup>; condição Q<sub>2</sub>D<sub>2</sub>V<sub>3</sub> B

Tempo (min)	$M_{CO_2}$ (kg)	Experimental		Modelagem I		Modelagem II		Modelagem múltipla completa	
		$F = 128.18 \text{ g}$		Extrato	Rendimento	Extrato	Rendimento	Extrato	Rendimento
		(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)
0	0,000	0	0,000	0	0,000	0	0,000	0,000	0,000
5	0,088	0,243	0,190	0,237	0,185	0,242	0,189	0,275	0,215
10	0,175	0,472	0,368	0,476	0,371	0,486	0,379	0,552	0,431
15	0,263	0,726	0,566	0,714	0,557	0,730	0,570	0,829	0,647
20	0,350	1,009	0,787	0,953	0,744	0,975	0,760	1,107	0,863
30	0,525	1,490	1,162	1,427	1,113	1,458	1,138	1,660	1,295
40	0,700	1,911	1,490	1,874	1,462	1,916	1,495	2,211	1,725
50	0,876	2,226	1,737	2,286	1,783	2,341	1,826	2,752	2,147
60	1,051	2,557	1,995	2,647	2,065	2,715	2,118	3,255	2,539
80	1,401	3,134	2,445	3,193	2,491	3,296	2,572	3,620	2,825
100	1,751	3,579	2,792	3,555	2,773	3,658	2,854	3,899	3,042
120	2,101	3,950	3,082	3,896	3,040	3,999	3,120	4,163	3,248
140	2,451	4,294	3,350	4,217	3,290	4,320	3,370	4,414	3,443
160	2,802	4,573	3,568	4,519	3,526	4,620	3,605	4,651	3,629
180	3,152	4,832	3,770	4,803	3,747	4,902	3,824	4,877	3,805
200	3,502	5,035	3,928	5,068	3,954	5,166	4,030	5,091	3,971
220	3,852	5,274	4,115	5,317	4,148	5,413	4,223	5,293	4,129
240	4,202	5,517	4,304	5,550	4,330	5,644	4,403	5,484	4,279

8. APÊNDICE

Tabela 8.52 – Dados experimentais e modelados da repetição A da curva de SFE de *Capsicum frutescens* do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de  $2,86 \cdot 10^{-4}$  kg/s; diâmetro de partícula de 1,42 mm; volume de extração de 289,33 cm<sup>3</sup>; condição Q<sub>2</sub>D<sub>3</sub>V<sub>3</sub> A

Tempo (min)	$M_{CO_2}$ (kg)	Experimental		Modelagem I		Modelagem II		Modelagem múltipla completa	
		$F = 125.02 \text{ g}$		Extrato	Rendimento	Extrato	Rendimento	Extrato	Rendimento
		(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)
0	0,000	0	0,000	0	0,000	0	0,000	0,000	0,000
5	0,088	0,225	1,314	0,205	1,197	0,198	1,157	0,207	1,208
10	0,175	0,446	2,600	0,412	2,403	0,398	2,322	0,416	2,426
15	0,263	0,665	3,881	0,619	3,609	0,598	3,488	0,625	3,644
20	0,350	0,889	5,187	0,825	4,815	0,798	4,653	0,833	4,861
30	0,525	1,258	7,340	1,239	7,227	1,197	6,984	1,251	7,297
40	0,700	1,629	9,502	1,634	9,536	1,580	9,218	1,657	9,669
50	0,876	1,959	11,429	1,991	11,618	1,924	11,226	2,027	11,827
60	1,051	2,240	13,068	2,302	13,431	2,222	12,964	2,353	13,730
80	1,401	2,696	15,730	2,752	16,055	2,647	15,443	2,844	16,591
100	1,751	3,069	17,905	3,052	17,807	2,953	17,229	3,099	18,079
120	2,101	3,375	19,688	3,334	19,453	3,240	18,905	3,340	19,486
140	2,451	3,649	21,287	3,599	20,996	3,510	20,479	3,568	20,815
160	2,802	3,861	22,525	3,846	22,441	3,763	21,953	3,783	22,071
180	3,152	4,105	23,951	4,078	23,793	3,999	23,333	3,986	23,257
200	3,502	4,307	25,130	4,295	25,057	4,221	24,624	4,178	24,375
220	3,852	4,469	26,076	4,497	26,238	4,427	25,830	4,359	25,430
240	4,202	4,617	26,938	4,686	27,340	4,620	26,957	4,529	26,423

Tabela 8.53 – Dados experimentais e modelados da repetição B da curva de SFE de *Capsicum frutescens* do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de  $2,86.10^{-4}$  kg/s; diâmetro de partícula de 1,42 mm; volume de extração de 289,33 cm<sup>3</sup>; condição Q<sub>2</sub>D<sub>3</sub>V<sub>3</sub> B

Tempo (min)	$M_{CO_2}$ (kg)	Experimental		Modelagem I		Modelagem II		Modelagem múltipla completa	
		$F = 125.02 \text{ g}$		Extrato	Rendimento	Extrato	Rendimento	Extrato	Rendimento
		(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)
0	0,000	0	0,000	0	0,000	0	0,000	0,000	0,000
5	0,086	0,207	0,166	0,191	0,153	0,199	0,159	0,207	0,166
10	0,172	0,419	0,335	0,384	0,307	0,399	0,319	0,416	0,333
15	0,258	0,618	0,494	0,577	0,461	0,599	0,479	0,625	0,500
20	0,344	0,815	0,652	0,770	0,616	0,798	0,639	0,834	0,667
30	0,515	1,191	0,953	1,155	0,924	1,198	0,959	1,252	1,002
40	0,687	1,534	1,227	1,527	1,222	1,582	1,265	1,659	1,327
50	0,859	1,821	1,457	1,861	1,489	1,926	1,541	2,030	1,623
60	1,031	2,097	1,678	2,150	1,720	2,224	1,779	2,356	1,885
80	1,374	2,524	2,019	2,562	2,049	2,648	2,118	2,845	2,276
100	1,718	2,892	2,313	2,866	2,293	2,954	2,363	3,100	2,480
120	2,062	3,196	2,556	3,153	2,522	3,241	2,592	3,341	2,673
140	2,405	3,465	2,772	3,422	2,737	3,511	2,808	3,569	2,855
160	2,749	3,692	2,953	3,674	2,939	3,764	3,010	3,784	3,027
180	3,092	3,924	3,138	3,911	3,128	4,000	3,200	3,988	3,190
200	3,436	4,116	3,293	4,133	3,306	4,221	3,377	4,179	3,343
220	3,780	4,316	3,452	4,341	3,472	4,428	3,542	4,360	3,487
240	4,123	4,501	3,600	4,535	3,627	4,621	3,696	4,530	3,624

## 8. APÊNDICE

Tabela 8.54 – Dados experimentais e modelados da repetição A da curva de SFE de *Capsicum frutescens* do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de  $1,67 \cdot 10^{-4}$  kg/s; diâmetro de partícula de 0,44 mm; volume de extração de 93,09 cm<sup>3</sup>; condição Q<sub>1</sub>D<sub>1</sub>V<sub>2</sub> A

Tempo (min)	$M_{CO_2}$ (kg)	Experimental		Modelagem I		Modelagem II		Modelagem múltipla completa		Modelagem múltipla sem V <sub>3</sub>			
		$F = 41.01 \text{ g}$		Extrato	Rendimento	Extrato	Rendimento	Extrato	Rendimento	Extrato	Rendimento	Extrato	Rendimento
		(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)
0	0,000	0	0,000	0	0,000	0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
5	0,050	0,096	0,235	0,128	0,313	0,126	0,308	0,158	0,384	0,105	0,257	0,105	0,257
10	0,100	0,246	0,599	0,257	0,627	0,254	0,619	0,316	0,771	0,212	0,516	0,212	0,516
15	0,150	0,375	0,914	0,386	0,942	0,381	0,930	0,475	1,158	0,318	0,776	0,318	0,776
20	0,201	0,515	1,257	0,516	1,257	0,509	1,240	0,633	1,544	0,424	1,035	0,424	1,035
30	0,301	0,832	2,028	0,774	1,887	0,764	1,862	0,949	2,314	0,637	1,553	0,637	1,553
40	0,401	1,101	2,686	1,032	2,516	1,018	2,483	1,260	3,072	0,850	2,072	0,850	2,072
60	0,602	1,547	3,772	1,525	3,719	1,520	3,707	1,831	4,464	1,275	3,109	1,275	3,109
80	0,802	1,894	4,619	1,953	4,762	1,972	4,809	2,107	5,137	1,700	4,146	1,700	4,146
100	1,003	2,217	5,405	2,307	5,625	2,358	5,750	2,326	5,672	2,113	5,153	2,113	5,153
120	1,204	2,530	6,170	2,563	6,251	2,657	6,478	2,530	6,169	2,476	6,037	2,476	6,037
140	1,404	2,803	6,835	2,758	6,726	2,841	6,928	2,719	6,630	2,779	6,776	2,779	6,776
160	1,605	3,009	7,337	2,938	7,164	2,978	7,262	2,894	7,056	3,011	7,342	3,011	7,342
180	1,805	3,198	7,799	3,103	7,567	3,106	7,573	3,055	7,450	3,158	7,701	3,158	7,701
200	2,006	3,308	8,066	3,255	7,937	3,225	7,864	3,204	7,813	3,231	7,879	3,231	7,879
220	2,207	3,361	8,196	3,394	8,277	3,336	8,136	3,341	8,147	3,302	8,050	3,302	8,050
240	2,407	3,400	8,291	3,522	8,587	3,440	8,389	3,467	8,454	3,369	8,214	3,369	8,214

Tabela 8.55 – Dados experimentais e modelados da repetição B da curva de SFE de *Capsicum frutescens* do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de  $1,67 \cdot 10^{-4}$  kg/s; diâmetro de partícula de 0,44 mm; volume de extração de 93,09 cm<sup>3</sup>; condição Q<sub>1</sub>D<sub>1</sub>V<sub>2</sub> B

Tempo (min)	$M_{CO_2}$ (kg)	Experimental		Modelagem I		Modelagem II		Modelagem múltipla completa		Modelagem múltipla sem V <sub>3</sub>	
		$F = 41.02 \text{ g}$		Extrato	Rendimento	Extrato	Rendimento	Extrato	Rendimento	Extrato	Rendimento
		(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)
0	0,000	0	0,000	0	0,000	0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
5	0,050	0,111	0,270	0,129	0,314	0,126	0,308	0,157	0,383	0,105	0,257
10	0,100	0,251	0,612	0,258	0,630	0,253	0,618	0,315	0,769	0,212	0,516
15	0,150	0,425	1,037	0,388	0,946	0,381	0,928	0,473	1,154	0,318	0,775
20	0,200	0,574	1,398	0,518	1,262	0,508	1,238	0,631	1,539	0,424	1,033
30	0,300	0,872	2,126	0,777	1,894	0,762	1,858	0,946	2,306	0,636	1,551
40	0,400	1,142	2,783	1,036	2,526	1,017	2,479	1,256	3,063	0,849	2,069
60	0,600	1,596	3,891	1,548	3,774	1,518	3,700	1,827	4,453	1,273	3,104
80	0,800	1,967	4,796	2,010	4,901	1,969	4,801	2,104	5,130	1,698	4,140
100	1,000	2,306	5,620	2,404	5,862	2,355	5,742	2,324	5,664	2,111	5,145
120	1,200	2,634	6,420	2,707	6,599	2,655	6,472	2,527	6,161	2,473	6,029
140	1,400	2,878	7,015	2,886	7,036	2,841	6,926	2,716	6,622	2,777	6,769
160	1,600	3,059	7,457	2,996	7,305	2,978	7,259	2,891	7,049	3,010	7,337
180	1,800	3,179	7,750	3,100	7,558	3,106	7,571	3,053	7,443	3,158	7,699
200	2,000	3,229	7,872	3,199	7,798	3,225	7,862	3,202	7,806	3,232	7,878
220	2,200	3,270	7,973	3,292	8,024	3,336	8,133	3,339	8,140	3,302	8,049
240	2,400	3,316	8,085	3,379	8,238	3,440	8,386	3,465	8,448	3,369	8,213

## 8. APÊNDICE

Tabela 8.56 – Dados experimentais e modelados da repetição A da curva de SFE de *Capsicum frutescens* do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de  $1,67 \cdot 10^{-4}$  kg/s; diâmetro de partícula de 0,95 mm; volume de extração de 93,09 cm<sup>3</sup>; condição Q<sub>1</sub>D<sub>2</sub>V<sub>2</sub> A

Tempo (min)	$M_{CO_2}$ (kg)	Experimental		Modelagem I		Modelagem II		Modelagem múltipla completa		Modelagem múltipla sem V <sub>3</sub>	
		$F = 42.41 \text{ g}$		Extrato	Rendimento	Extrato	Rendimento	Extrato	Rendimento	Extrato	Rendimento
		(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)
0	0,000	0	0,000	0	0,000	0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
5	0,050	0,116	0,273	0,124	0,292	0,121	0,286	0,156	0,369	0,145	0,342
10	0,100	0,267	0,630	0,249	0,587	0,243	0,574	0,314	0,741	0,291	0,686
15	0,150	0,402	0,948	0,374	0,883	0,366	0,862	0,471	1,110	0,437	1,031
20	0,200	0,538	1,268	0,499	1,178	0,488	1,151	0,625	1,473	0,584	1,376
30	0,300	0,779	1,838	0,750	1,768	0,733	1,727	0,918	2,165	0,866	2,042
40	0,400	0,984	2,319	1,000	2,358	0,977	2,304	1,145	2,700	1,127	2,657
60	0,601	1,409	3,323	1,430	3,372	1,404	3,310	1,324	3,121	1,527	3,601
80	0,801	1,689	3,981	1,722	4,061	1,702	4,014	1,486	3,503	1,668	3,934
100	1,001	1,813	4,275	1,822	4,297	1,819	4,288	1,632	3,849	1,759	4,148
120	1,201	1,890	4,456	1,878	4,427	1,883	4,441	1,764	4,160	1,843	4,346
140	1,401	1,947	4,591	1,930	4,551	1,944	4,584	1,883	4,440	1,921	4,530
160	1,602	1,997	4,709	1,979	4,667	2,001	4,718	1,990	4,691	1,994	4,701
180	1,802	2,040	4,811	2,026	4,778	2,054	4,844	2,085	4,917	2,060	4,858
200	2,002	2,072	4,886	2,071	4,883	2,105	4,963	2,170	5,118	2,122	5,004
220	2,202	2,102	4,956	2,113	4,982	2,152	5,074	2,247	5,297	2,179	5,138
240	2,402	2,131	5,025	2,153	5,076	2,196	5,178	2,315	5,458	2,232	5,262

Tabela 8.57 – Dados experimentais e modelados da repetição B da curva de SFE de *Capsicum frutescens* do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de  $1,70 \cdot 10^{-4}$  kg/s; diâmetro de partícula de 0,95 mm; volume de extração de 93,09 cm<sup>3</sup>; condição Q<sub>1</sub>D<sub>2</sub>V<sub>2</sub> B

Tempo (min)	$M_{CO_2}$ (kg)	Experimental		Modelagem I		Modelagem II		Modelagem múltipla completa		Modelagem múltipla sem V <sub>3</sub>	
		$F = 42.42 \text{ g}$		Extrato	Rendimento	Extrato	Rendimento	Extrato	Rendimento	Extrato	Rendimento
		(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)
0	0,000	0	0,000	0	0,000	0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
5	0,051	0,125	0,294	0,119	0,281	0,122	0,288	0,159	0,375	0,147	0,346
10	0,102	0,272	0,642	0,240	0,565	0,246	0,579	0,320	0,753	0,295	0,695
15	0,153	0,402	0,949	0,360	0,849	0,369	0,870	0,479	1,129	0,443	1,045
20	0,204	0,526	1,239	0,480	1,133	0,492	1,161	0,635	1,496	0,591	1,394
30	0,306	0,770	1,814	0,721	1,700	0,739	1,742	0,931	2,196	0,877	2,068
40	0,408	0,968	2,282	0,962	2,268	0,986	2,324	1,147	2,704	1,140	2,687
60	0,611	1,339	3,156	1,390	3,277	1,415	3,335	1,326	3,126	1,537	3,624
80	0,815	1,629	3,841	1,697	4,001	1,710	4,032	1,488	3,508	1,671	3,938
100	1,019	1,827	4,307	1,828	4,309	1,821	4,293	1,635	3,854	1,761	4,152
120	1,223	1,938	4,569	1,900	4,480	1,886	4,445	1,767	4,165	1,845	4,351
140	1,427	1,998	4,710	1,968	4,639	1,946	4,588	1,885	4,445	1,923	4,534
160	1,630	2,054	4,842	2,031	4,787	2,003	4,722	1,992	4,696	1,996	4,704
180	1,834	2,096	4,941	2,089	4,925	2,057	4,848	2,087	4,920	2,062	4,861
200	2,038	2,139	5,043	2,144	5,053	2,107	4,966	2,172	5,121	2,124	5,007
220	2,242	2,176	5,129	2,194	5,173	2,154	5,077	2,249	5,301	2,181	5,141
240	2,446	2,213	5,217	2,241	5,284	2,198	5,181	2,316	5,460	2,233	5,265

## 8. APÊNDICE

Tabela 8.58 – Dados experimentais e modelados da repetição A da curva de SFE de *Capsicum frutescens* do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de  $2,85 \cdot 10^{-4}$  kg/s; diâmetro de partícula de 1,42 mm; volume de extração de 93,09 cm<sup>3</sup>; condição Q<sub>2</sub>D<sub>3</sub>V<sub>2</sub> A

Tempo (min)	$M_{CO_2}$ (kg)	Experimental $F = 40.24$ g		Modelagem I		Modelagem II		Modelagem múltipla completa		Modelagem múltipla sem V <sub>3</sub>	
		Extrato (g)	Rendimento (%)	Extrato (g)	Rendimento (%)	Extrato (g)	Rendimento (%)	Extrato (g)	Rendimento (%)	Extrato (g)	Rendimento (%)
0	0,000	0	0,000	0	0,000	0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
5	0,085	0,162	0,403	0,160	0,397	0,167	0,416	0,167	0,416	0,199	0,494
10	0,171	0,311	0,772	0,321	0,798	0,336	0,835	0,336	0,835	0,399	0,992
15	0,256	0,503	1,250	0,482	1,198	0,505	1,254	0,505	1,254	0,600	1,490
20	0,342	0,682	1,695	0,643	1,599	0,673	1,673	0,663	1,648	0,783	1,946
30	0,513	0,959	2,384	0,956	2,375	0,980	2,436	0,877	2,178	1,037	2,578
40	0,684	1,121	2,786	1,184	2,943	1,175	2,919	0,968	2,405	1,120	2,782
60	1,025	1,311	3,258	1,328	3,301	1,288	3,200	1,131	2,810	1,236	3,071
80	1,367	1,426	3,544	1,408	3,500	1,376	3,421	1,274	3,167	1,341	3,332
100	1,709	1,509	3,749	1,482	3,682	1,458	3,622	1,401	3,482	1,436	3,569
120	2,051	1,568	3,895	1,549	3,850	1,532	3,806	1,513	3,759	1,522	3,782
140	2,393	1,627	4,044	1,611	4,004	1,599	3,974	1,611	4,002	1,599	3,974
160	2,734	1,676	4,165	1,668	4,146	1,661	4,127	1,696	4,216	1,669	4,147
180	3,076	1,718	4,269	1,720	4,275	1,717	4,267	1,772	4,403	1,732	4,303
200	3,418	1,749	4,346	1,768	4,394	1,768	4,395	1,838	4,567	1,788	4,444
220	3,760	1,787	4,441	1,812	4,503	1,815	4,511	1,895	4,710	1,839	4,570

Tabela 8.59 – Dados experimentais e modelados da repetição B da curva de SFE de *Capsicum frutescens* do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de  $2,81 \cdot 10^{-4}$  kg/s; diâmetro de partícula de 1,42 mm; volume de extração de 93,09 cm<sup>3</sup>; condição Q<sub>2</sub>D<sub>3</sub>V<sub>2</sub> B

Tempo (min)	$M_{CO_2}$ (kg)	Experimental		Modelagem I		Modelagem II		Modelagem múltipla completa		Modelagem múltipla sem V <sub>3</sub>	
		$F = 40.25 \text{ g}$		Extrato	Rendimento	Extrato	Rendimento	Extrato	Rendimento	Extrato	Rendimento
		(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)
0	0,000	0	0,000	0	0,000	0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
5	0,084	0,169	0,419	0,176	0,436	0,166	0,413	0,166	0,414	0,197	0,491
10	0,168	0,354	0,880	0,352	0,876	0,334	0,830	0,334	0,831	0,397	0,985
15	0,253	0,545	1,355	0,529	1,315	0,502	1,247	0,502	1,248	0,596	1,480
20	0,337	0,723	1,797	0,706	1,755	0,670	1,664	0,660	1,640	0,778	1,933
30	0,505	0,960	2,385	0,998	2,480	0,976	2,424	0,874	2,172	1,033	2,568
40	0,674	1,110	2,758	1,150	2,857	1,172	2,911	0,967	2,401	1,118	2,777
60	1,010	1,280	3,181	1,254	3,116	1,287	3,197	1,129	2,806	1,234	3,066
80	1,347	1,391	3,455	1,350	3,353	1,376	3,418	1,273	3,163	1,339	3,327
100	1,684	1,468	3,647	1,436	3,568	1,457	3,619	1,400	3,478	1,434	3,564
120	2,021	1,528	3,797	1,515	3,764	1,531	3,803	1,512	3,755	1,520	3,777
140	2,358	1,577	3,919	1,587	3,942	1,599	3,972	1,610	3,999	1,598	3,970
160	2,694	1,641	4,077	1,652	4,105	1,660	4,125	1,696	4,213	1,668	4,143
180	3,031	1,700	4,222	1,711	4,252	1,717	4,265	1,771	4,400	1,730	4,299
200	3,368	1,749	4,346	1,765	4,386	1,768	4,392	1,837	4,564	1,787	4,440
220	3,705	1,808	4,493	1,814	4,507	1,815	4,509	1,895	4,707	1,838	4,567

## 8. APÊNDICE

Tabela 8.60 – Dados experimentais e modelados da repetição A da curva de SFE de *Capsicum frutescens* do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de  $1,70 \cdot 10^{-4}$  kg/s; diâmetro de partícula de 1,42 mm; volume de extração de 93,09 cm<sup>3</sup>; condição Q<sub>1</sub>D<sub>3</sub>V<sub>2</sub> A

Tempo (min)	$M_{CO_2}$ (kg)	Experimental $F = 40.25$ g		Modelagem I		Modelagem II		Modelagem múltipla completa		Modelagem múltipla sem V <sub>3</sub>	
		Extrato (g)	Rendimento (%)	Extrato (g)	Rendimento (%)	Extrato (g)	Rendimento (%)	Extrato (g)	Rendimento (%)	Extrato (g)	Rendimento (%)
0	0,000	0	0,000	0	0,000	0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
5	0,051	0,082	0,204	0,087	0,215	0,084	0,208	0,159	0,394	0,080	0,199
10	0,102	0,181	0,449	0,174	0,432	0,168	0,417	0,318	0,790	0,161	0,399
15	0,153	0,276	0,687	0,261	0,650	0,252	0,627	0,475	1,180	0,241	0,600
20	0,203	0,371	0,922	0,349	0,867	0,337	0,837	0,626	1,555	0,322	0,800
30	0,305	0,548	1,362	0,524	1,301	0,506	1,256	0,872	2,166	0,484	1,202
40	0,407	0,705	1,752	0,698	1,735	0,674	1,675	0,919	2,282	0,645	1,603
60	0,610	0,942	2,341	0,988	2,455	0,974	2,419	1,008	2,503	0,936	2,326
80	0,814	1,097	2,725	1,119	2,779	1,128	2,803	1,091	2,711	1,096	2,722
100	1,017	1,201	2,984	1,190	2,958	1,204	2,991	1,169	2,905	1,180	2,933
120	1,220	1,278	3,176	1,258	3,126	1,275	3,167	1,243	3,088	1,259	3,129
140	1,424	1,346	3,344	1,322	3,284	1,341	3,332	1,312	3,259	1,333	3,311
160	1,627	1,403	3,486	1,382	3,433	1,403	3,486	1,376	3,419	1,401	3,482
180	1,831	1,453	3,610	1,438	3,572	1,461	3,631	1,436	3,569	1,465	3,640
200	2,034	1,488	3,697	1,491	3,704	1,516	3,766	1,493	3,709	1,525	3,788
220	2,237	1,521	3,779	1,540	3,827	1,567	3,893	1,546	3,840	1,580	3,925
240	2,441	1,553	3,859	1,587	3,943	1,615	4,012	1,595	3,963	1,631	4,052

Tabela 8.61 – Dados experimentais e modelados da repetição B da curva de SFE de *Capsicum frutescens* do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de  $1,72 \cdot 10^{-4}$  kg/s; diâmetro de partícula de 1,42 mm; volume de extração de 93,09 cm<sup>3</sup>; condição Q<sub>1</sub>D<sub>3</sub>V<sub>2</sub> B

Tempo (min)	$M_{CO_2}$ (kg)	Experimental		Modelagem I		Modelagem II		Modelagem múltipla completa		Modelagem múltipla sem V <sub>3</sub>	
		$F = 40.24 \text{ g}$		Extrato	Rendimento	Extrato	Rendimento	Extrato	Rendimento	Extrato	Rendimento
		(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)
0	0,000	0	0,000	0	0,000	0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
5	0,052	0,065	0,161	0,082	0,204	0,084	0,209	0,161	0,400	0,080	0,200
10	0,103	0,167	0,414	0,165	0,409	0,169	0,419	0,322	0,801	0,161	0,401
15	0,155	0,258	0,642	0,247	0,614	0,253	0,630	0,481	1,195	0,242	0,602
20	0,206	0,340	0,846	0,330	0,820	0,338	0,840	0,633	1,573	0,323	0,804
30	0,309	0,513	1,274	0,495	1,230	0,507	1,261	0,874	2,172	0,485	1,206
40	0,412	0,663	1,646	0,660	1,641	0,677	1,682	0,921	2,288	0,647	1,609
60	0,619	0,933	2,319	0,963	2,393	0,977	2,428	1,010	2,509	0,939	2,334
80	0,825	1,102	2,738	1,137	2,826	1,129	2,806	1,093	2,716	1,097	2,725
100	1,031	1,226	3,046	1,217	3,023	1,205	2,994	1,171	2,910	1,181	2,936
120	1,237	1,319	3,279	1,291	3,208	1,275	3,170	1,245	3,093	1,260	3,132
140	1,443	1,380	3,430	1,360	3,380	1,342	3,335	1,313	3,264	1,334	3,315
160	1,650	1,445	3,591	1,425	3,541	1,404	3,489	1,378	3,424	1,402	3,485
180	1,856	1,496	3,717	1,485	3,691	1,462	3,634	1,438	3,573	1,466	3,643
200	2,062	1,534	3,812	1,542	3,831	1,517	3,769	1,494	3,714	1,525	3,791
220	2,268	1,571	3,904	1,594	3,961	1,568	3,896	1,547	3,845	1,581	3,928
240	2,474	1,626	4,040	1,643	4,082	1,616	4,015	1,596	3,967	1,632	4,055

## 8. APÊNDICE

Tabela 8.62 – Dados experimentais e modelados da curva de SFE na escala laboratorial de *Capsicum frutescens* do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de solvente de  $1,65 \cdot 10^{-4}$  kg/s; diâmetro de partícula de 0,66 mm; volume de leito de extração de 212,26 cm<sup>3</sup>

Tempo (min)	$M_{CO_2}$ (kg)	Experimental		Experimental B		Modelagem	
		$F = 100.01 \text{ g}$		$F = 100.01 \text{ g}$			
		Extrato (g)	Rendimento (%)	Extrato (g)	Rendimento (%)	Extrato (g)	Rendimento (%)
0	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000
5	0.050	0.110	0.110	0.094	0.090	0.109	0.110
10	0.099	0.257	0.260	0.227	0.230	0.220	0.220
15	0.149	0.389	0.390	0.351	0.350	0.330	0.330
20	0.198	0.523	0.520	0.475	0.470	0.441	0.440
30	0.297	0.787	0.790	0.727	0.730	0.662	0.660
45	0.446	1.163	1.160	1.064	1.060	0.993	0.990
60	0.594	1.485	1.480	1.375	1.370	1.324	1.320
75	0.743	1.748	1.750	1.641	1.640	1.656	1.660
90	0.891	1.975	1.970	1.891	1.890	1.971	1.970
110	1.089	2.249	2.250	2.179	2.180	2.349	2.350
135	1.337	2.563	2.560	2.554	2.550	2.746	2.750
155	1.535	2.758	2.760	2.769	2.770	2.986	2.990
180	1.782	3.032	3.030	3.053	3.050	3.178	3.180
210	2.079	3.302	3.300	3.342	3.340	3.367	3.370
240	2.376	3.533	3.530	3.591	3.590	3.547	3.550
270	2.673	3.735	3.730	3.813	3.810	3.718	3.720
300	2.970	3.926	3.930	4.018	4.020	3.881	3.880

Tabela 8.63 – Dados experimentais e modelados da curva de SFE na escala piloto de *Capsicum frutescens* do lote 2 a 15MPa e 313 K; vazão de solvente de  $3,3 \cdot 10^{-3}$  kg/s; diâmetro de partícula de 0,66 mm; volume de leito de extração de 3879,47 cm<sup>3</sup>

Tempo (min)	$M_{CO_2}$ (kg)	Experimental		Experimental B		Modelagem	
		$F = 2000 \text{ g}$		$F = 1989.5 \text{ g}$			
		Extrato (g)	Rendimento (%)	Extrato (g)	Rendimento (%)	Extrato (g)	Rendimento (%)
0	0.000	0	0.000	0	0.000	0	0.000
15	3.000	2.547	0.130	3.048	0.150	4.652	0.230
30	6.000	7.170	0.360	8.088	0.410	9.312	0.470
45	9.000	12.454	0.620	13.823	0.690	13.972	0.700
90	18.000	28.781	1.440	29.653	1.490	27.952	1.400
135	27.000	42.336	2.120	43.535	2.190	41.931	2.100
180	36.000	54.239	2.710	55.146	2.770	55.295	2.770
240	48.000	70.059	3.500	69.744	3.510	70.644	3.540
300	60.000	83.922	4.200	82.747	4.160	82.917	4.310